

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-181279

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl.⁵
G 0 3 F 7/039
7/004
H 0 1 L 21/027

識別記号 501
503

7352-4M

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/ 30

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 54 頁)

(21)出願番号 特願平4-100310

(22)出願日 平成4年(1992)3月27日

(31)優先権主張番号 特願平3-128737

(32)優先日 平3(1991)4月30日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平3-276188

(32)優先日 平3(1991)9月30日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 早瀬 留美子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 大西 康伸

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 仁木 博一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

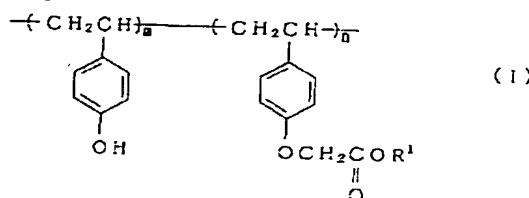
(54)【発明の名称】 パターン形成用レジストおよびパターン形成方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、紫外線、電離放射線に対して高感度かつ高解像性を有するパターン形成用レジストを提供しようとするものである。

【構成】 (A) 下記化1に示す一般式 (I) で表される酸により分解する置換基を有する化合物と、(B) 光照射により酸を発生する化合物と、を含むことを特徴としている。

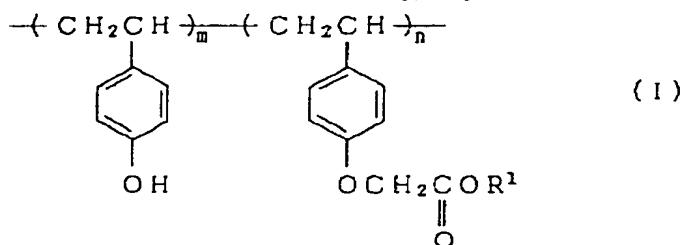
【化1】



ただし、式 (I) 中の R¹ は 1 個の有機基、m は 0 または 1 以上の正の数、n は 正の数を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記化1に示す一般式(I)で表される酸により分解する置換基を有する化合物と、



ただし、式(I)中のR¹は1価の有機基、mは0または1以上の正の数、nは正の数を示す。

【請求項2】 (a) 酸により分解する置換基を有する化合物と、

(b) 光照射により酸を発生する化合物と、

(c) カルボン酸と

を含むことを特徴とするパターン形成用レジスト。

【請求項3】 (a) 酸により分解する置換基を有する化合物と、

(b 1) 光照射により強酸を発生する化合物と、

(b 2) 光照射により弱酸を発生する化合物と
を含むことを特徴とするパターン形成用レジスト。

【請求項4】 請求項1ないし3いずれか記載のパターン形成用レジストを基板に塗布し、所望のパターン露光を行い、さらに加熱した後、現像することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体装置、特に大規模半導体集積回路(LSI)の微細加工に用いられるパターン形成用レジストおよびパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 LSI等の半導体装置の製造工程では、フォトリソグラフィによる微細加工技術が採用されている。かかる技術は、例えばシリコン単結晶ウェハ等の基板上にフォトレジスト膜をスピンドルコート法等により形成し、前記レジスト膜をパターン露光した後、現像、リソス等の処理を施してレジストパターンを形成し、さらに前記レジストパターンをエッチングマスクとして露出する基板をエッチングすることにより微細な線や窓を形成する方法である。

【0003】 上述したLSIの製造において、LSIの高集積化に伴ってより微細な加工技術が求められている。かかる要望に対し、露光光源の短波長化が試みられている。具体的には、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ等のdeep UV光を光源として用いたリソグラフィ技術が知られている。

【0004】 しかしながら、従来のレジストでは短波長の光に対して吸収が大きいため、レジスト膜の表面か

ら離れた部分、例えばレジスト膜が被覆された基板側の部分にまで光を十分に到達させることができない。このため、現像後のレジストパターンの断面形状が逆三角形となる。その結果、前記レジストパターンを基板等に対するエッチングマスクとして使用した場合、パターンを基板等に精度よく転写することができないという問題があった。

【0005】 このような問題を解決するレジストとして、化学增幅型のものが提案されている。前記化学增幅

20 型レジストは、光照射により強酸を発生する化合物(光酸発生剤)と、酸により疎水性の基を分解し、親水性の物質に変化させる化合物を含む。具体的には、H. Itō, C. G. Wilson, J. M. J. Franchet, U. S. Patent 4,491,628 (1985) にはポリ(p-ヒドロキシスチレン)の水酸基をブロキシカルボニル基でブロックしたポリマーと光照射により酸を発生する化合物であるオニウム塩を含むポジ型レジストが開示されている。また、M. J. Oberien, J. V. Crivello, SPIE Vol, 920, Advances in Resist Technology and Processing, p 42, (1988)において、m-クレゾールノボラック樹脂とナフタレン-2-カルボン酸-tert-ブチルエステルと、トリフェニルスルホニウム塩を含むポジ型レジストが発表されている。さらに、H. Itō, SPIE Vol, 920, Advances in Resist Technology and Processing, p 33, (1988)において、2,2-ビス(4-tert-ブロキシカルボニルオキシフェニル)プロパンやポリフタルアルデヒドとオニウム塩を含むポジ型レジストが発表されている。

40 【0006】 前記光酸発生剤は、触媒として働くため、微量でも効率よく反応する。このため、光を前記レジスト膜に照射すると光がその表面に比べて到達し難い内部まで十分に反応が進行する。その結果、現像処理により側面が急峻なレジストパターンを形成することが可能となる。

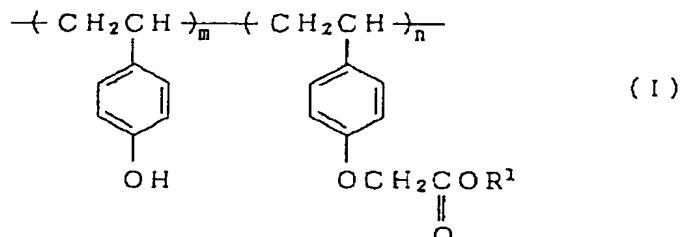
【0007】 しかしながら、上述した各レジストは光酸発生剤として有害な砒素やアンチモンを含むオニウム塩を用いているため、工業的に使用することが問題があ

る。また、前記各元素がレジストパターンの除去後にウェハ等の基板上に残留すると、電子回路に好ましくない影響を与える恐れがある。さらに、オニウム塩を含むレジストでは、表面に難溶化層が生成され易いため、現像後に前記難溶化層がパターンの上部に庇状に残り、基板のエッチングに悪影響を及ぼす。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、紫外線、電離放射線に対して高感度でかつ高解像性を有し、半導体装置の製造における超微細加工工程に好適なパターン形成用レジストを提供しようとするものである。

【0009】本発明の別の目的は、断面が矩形状で微細なパターンを形成し得る方法を提供しようとするもので*



ただし、式(I)中のR¹は1価の有機基、mは0または1以上の正の数、nは正の数を示す。

【0013】前記一般式(I)に導入されるR¹は、1価の有機基であれば特に限定されないが、例えばメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、ベンジル等を用いることができる。特に、tert-ブチルが好適である。

【0014】前記一般式(I)におけるn/(m+n)の値は、0.03~1、より好ましくは0.05~0.70の範囲とすることが望ましい。この理由は、前記n/(m+n)の値を0.03未満にすると露光部と未露光部との溶解速度差が小さくなり、解像性が低下する恐れがあるからである。

【0015】前記一般式(I)で表される化合物は、耐熱性を向上させる観点から、分子量を1000以上にすることが望ましい。

【0016】前記(B)成分である光照射により酸(強酸)を発生する化合物は、各種の公知の化合物及び混合物を使用することができる。例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩のCF₃SO₃⁻、p-CH₃PhSO₃⁻、p-NO₂PhSO₃⁻(ただし、Phはフェニル基)等の塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノソージアジドスルホニルクロリド、又はスルホン酸エステル等を挙げることができる。前記有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、かかる化合物は米国特許第3515552号、米国特許第3536489号、米国特許第3779778号及び西ドイツ特許公開公報第2243621号に開示されたものが挙げられる。前記記載の他

*ある。

【0010】

【課題を解決するための手段】以下、本発明に係わるパターン形成用レジスト(1)~(3)について詳細に説明する。

【0011】パターン形成用レジスト(1)

このパターン形成用レジストは、(A)下記化2に示す一般式(I)で表される酸により分解する置換基を有する化合物と、(B)光照射により酸を発生する化合物とを含むものである。

【0012】

【化2】

の光照射により酸を発生する化合物は、特開昭54-74728号、特開昭55-24113号、特開昭55-77742号、特開昭60-3626号、特開昭60-138539号、特開昭56-17345号及び特開昭50-36209号に開示されている。

【0017】このような化合物を具体的に例示すると、ジ(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゾイントシレート、オルトニトロベンジルパラトルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(p-ターシャリーブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンジアゾニウムパラトルエンスルホネート、4-(ジ-nプロピラアミノ)-ベンゾニウムテトラフルオロボレート、4-p-トリル-メルカブト-2,5-ジエトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロスフェート、テトラフルオロボレート、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムサルフェート、4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(3,4,5-トリメトキシスチリル)-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(4-メトキシスチリル)-6-(3,3,3-トリクロロ-2-プロペニル)-2-ピロン、2-トリクロロメチル-ベンズイミダゾール、2-トリプロモメチル-キノリン、2,4-ジメチル-1-トリプロモアセチル-ベンゼン、4-ジブロモアセチル-安息香酸、1,4-ビス(ジブロモメチル)-ベンゼン、トリス(ジブロモメチル)-S-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフチル-2-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-(ナフチル-1-イル)-4,6-ビス-

30

40

40

50

トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ナフチル-2-イル)-4,6-ビーストトリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシエチル-ナフチル-1-イル)-4,6-ビーストトリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ベンゾピラニ-3-イル)-4,6-ビーストトリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-メトキシアントラシ-1-イル)-4,6-ビーストトリクロロメチル-S-トリアジン、2-(フェナンチ-9-イル)-4,6-ビーストトリクロロメチル-S-トリアジン、o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド等がある。スルホン酸エスチルとしては、ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エスチル、ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エスチル、p-トルエンスルホン酸-o-ニトロベンジルエスチル、p-トルエンスルホン酸-2,6-ジニトロベンジルエスチル等を挙げることができる。

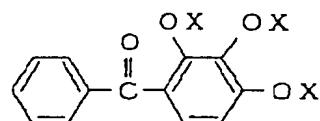
【0018】前記(B)成分である光照射により酸を発生する化合物としては、特にo-キノンジアジド化合物を用いることが好ましい。前記o-キノンジアジド化合物は、特に限定されないが、o-キノンジアジドスルホン酸とフェノール化合物とのエスチルが好ましい。o-キノンジアジドスルホン酸とフェノール化合物とのエス

テルは、常法にしたがってo-キノンジアジドスルホン酸クロライドとフェノール化合物とを反応させることによって得ることができる。前記o-キノンジアジドスルホン酸クロライドとしては、例えば1-ベンゾフェノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸クロライド、1-ナフトキノン-2-ジアゾ-5-スルホン酸クロライド、1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸クロライド等を用いることができる。前記フェノール化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンゾフェノン、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン5,6,7,5',6',7'-ヘキサノール、フェノールフタイン、p-ヒドロキシベンジリデンマロン酸ジメチル、p-ヒドロキシベンジリデンマロン酸ジントリル、シアノフェノール、ニトロフェノール、ニトロソフェノール、ヒドロキシアセトフェノン、トリヒドロキシ安息香酸メチル、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂等を用いることができる。このようなo-キノンジアジド化合物を下記表1～表5に具体的に例示する。

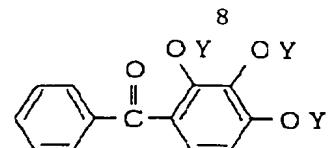
【0019】

【表1】

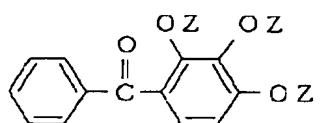
7



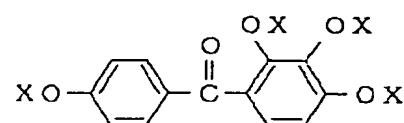
(QD-1)



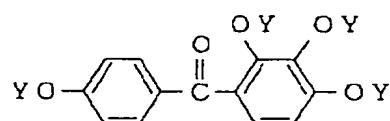
(QD-2)



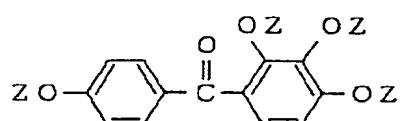
(QD-3)



(QD-4)



(QD-5)



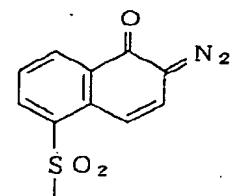
(QD-6)

但し、前記構造式中の

Xは



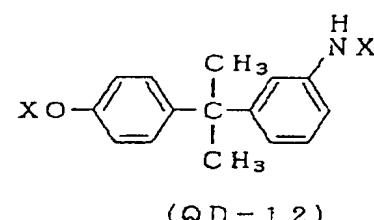
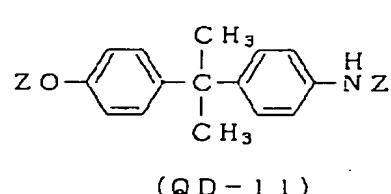
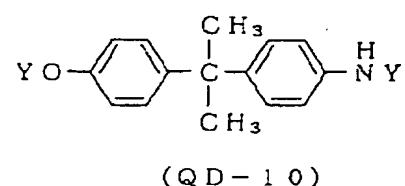
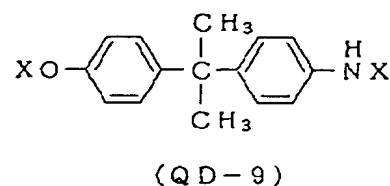
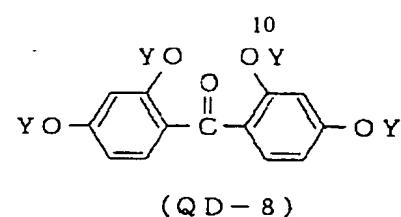
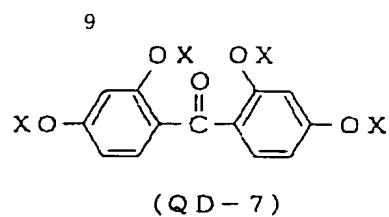
Yは



Zは

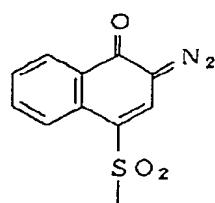


を表わす。

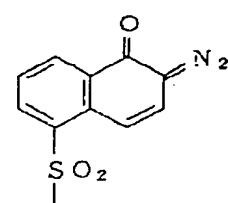


但し、前記構造式中の

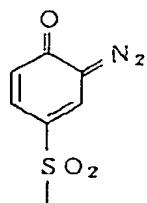
Xは



Yは

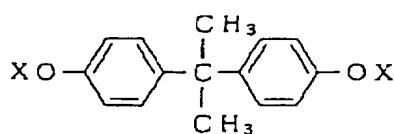


Zは



を表わす。

11

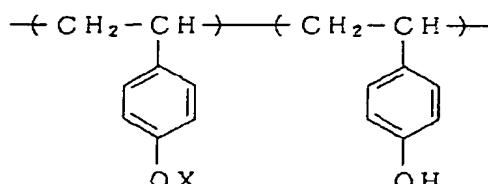


(QD-13)

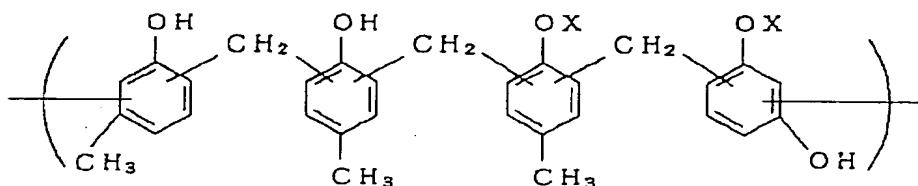
12



(QD-14)



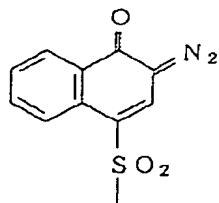
(QD-15)



(QD-16)

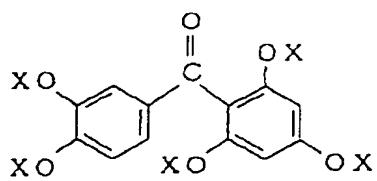
但し、前記構造式中の

Xは



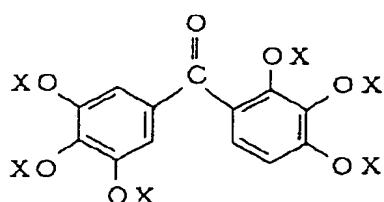
を表わす。

13

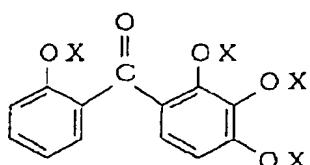


(QD-17)

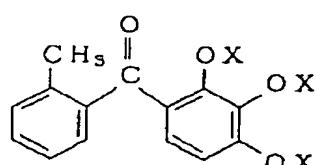
14



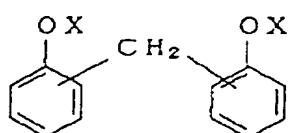
(QD-18)



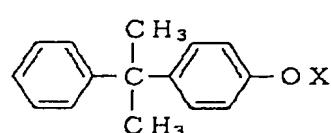
(QD-19)



(QD-20)



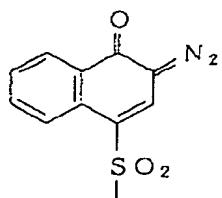
(QD-21)



(QD-22)

但し、前記構造式中の

Xは

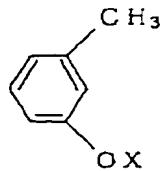


を表わす。

【0023】

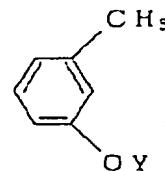
【表5】

15

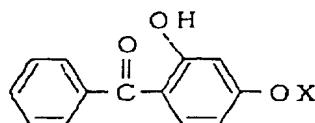


(QD-23)

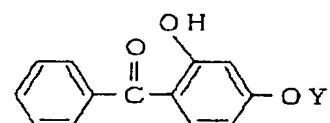
16



(QD-24)



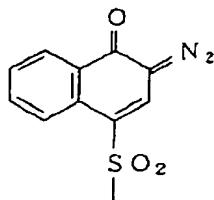
(QD-25)



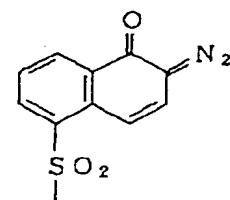
(QD-26)

但し、前記構造式中の

Xは



Yは



を表わす。

前記o-キノンジアジド化合物の中で特に1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸エステルが好適である。かかるエステルは、J. J. Grunwald, C. Gal, S. Eidelman, SPIE Vol. 1262, Advances in Resist Technology and Processing VII, p 444, (1990)で発表されているように光照射によりカルボン酸と、カルボン酸よりも強い酸であるスルホン酸を生じることが知られており、触媒作用が大きく特に有効である。

【0024】前記光照射により酸（強酸）を発生する化合物は、パターン形成用レジストの全固形成分中に0.1～30重量%、より好ましくは0.5～20重量%含まれることが望ましい。これは、次のような理由によるものである。前記化合物の配合量を0.1重量%未満にすると、十分な感光特性を得ることが困難になる。一方、前記化合物の配合量が30重量%を超えると、均一なレジスト膜を形成することが困難になったり、現像後またはエッティング後の除去において残渣が生じたりする恐れ

がある。

【0025】前記パターン形成用レジストは、前記(A)、(B)成分の他にカルボン酸を第3成分として含むことを許容する。かかるカルボン酸は、アルカリ水溶液に対する溶解速度を高め、パターン表面に生じる庇を低減するために配合される。前記カルボン酸は、パターン形成用レジスト中に均一に混合されるものであれば、特に制限されない。具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-メチルプロパン酸、吉草酸、イソ吉草酸、 α -メチル酪酸、トリメチル酢酸、ヘキサン酸、4-メチルペンタ酸、2-メチルブタン酸、2,2-ジメチルブタン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、エイコン酸、ドコサン酸、ヘキサコサン酸、トリアコン酸、シウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタニ酸、アジピン酸、ピメリジン酸、スペリジン酸、アゼライジン酸、セバシン酸、アスコルビン酸、トリデンカン二酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチ

ルコハク酸、2, 2-ジメチルコハク酸、2, 3-ジメチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、1, 2, 3-プロペントリカルボン酸、2, 3-ジメチルブタン-1, 2, 3-トリカルボン酸、フルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、プロモ酢酸、ヨード酢酸、2-クロロプロピオニ酸、3-クロロプロピオニ酸、2-ブロモプロピオニ酸、3-ブロモプロピオニ酸、2-ヨードプロピオニ酸、2, 3-ジクロロプロピオニ酸、クロロコハク酸、プロモコハク酸、2, 3-ジブロモコハク酸、ヒドロキシ酢酸、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン酸、2-ヒドロキシ-4-メチルペンタン酸、3-ヒドロキシ-3-ペンタンカルボン酸、3-ヒドロキシプロピオニ酸、10-ヒドロキシオクタンデカン酸、3, 3, 3-トリクロロ-2-ヒドロキシプロピオニ酸、2-(ラクトイルオキシ)プロピオニ酸、グリセリン酸、8, 9-ジヒドロキシオクタデカン酸、タルトロン酸、リンゴ酸、アセトキシコハク酸、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン二酸、3-ヒドロキシペンタン二酸、酒石酸、d-酒石酸水素エチル、テトラヒドロキシコハク酸、クエン酸、1, 2-ジヒドロキシ-1, 1, 2-エタントリカルボン酸、エトキシ酢酸、2, 2'-オキシ二酢酸、2, 3-エポキシプロピオニ酸、ピルビン酸、2-オキソ酪酸、アセト酢酸、4-オキソ吉草酸、10-ジオキソオクタデカン酸、メソシュウ酸、オキサロ酢酸、3-オキソグルタニ酸、4-オキソヘプタン二酸、安息香酸、トルイル酸、エチル安息香酸、p-イソプロピル安息香酸、2, 3-ジメチル安息香酸、2, 4-ジメチル安息香酸、2, 5-ジメチル安息香酸、2, 4, 5-トリメチル安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、フルオロ安息香酸、クロロ安息香酸、ジクロロ安息香酸、トリクロロ安息香酸、プロモ安息香酸、ジブロモ安息香酸、ヨード安息香酸、クロロフタル酸、ジクロロフルタ酸、テトラクロロフタル酸、ニトロソ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、2, 4-ジニトロ安息香酸、2, 4, 6-トリニトロ安息香酸、3-ニトロ安息香酸、5-ニトロイソフタル酸、2-ニトロテレフタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、5-クロロサリチル酸、3, 5-ジクロロサリチル酸、3-ニトロサリチル酸、3, 5-ジニトロサリチル酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジ

ヒドロキシ安息香酸、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸、2, 4, 6-トリヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-トルイン酸、2-ヒドロキシ-3-トルイン酸、6-ヒドロキシ-3-トルイン酸、2-ヒドロキシ-3-イソプロピル-6-メチル安息香酸、4-ヒドロキシ-5-イソプロピル-2-メチル安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ-6-メチル安息香酸、2-ヒドロキシフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、3, 4-ジヒドロキシフタル酸、2, 5-ジヒドロキシフタル酸、2-ヒドロキシ-1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、(ヒドロキシメチル)安息香酸、(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)安息香酸、アニス酸、バニリン酸、3-ヒドロキシ-4-メトキシ安息香酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、3, 4-メチレンジオキシ安息香酸、3, 4, 5-トリメトキシ安息香酸、3, 4-ジメトキシフタル酸、o-フェノキシ安息香酸、o-アセトキシ安息香酸、3-o-ガロイル没食子酸、p-アセチル安息香酸、p-ベンゾイル安息香酸、4, 4'-カルボニル二安息香酸、p-アセトアミド安息香酸、o-ベンゾアミド安息香酸、フタルアニル酸、フェニル酢酸、2-フェニルプロピオニ酸、3-フェニルプロピオニ酸、4-フェニル酪酸、p-ヒドロキシフェニル酢酸、2, 5-ジヒドロキシフェニル酢酸、3-(o-ヒドロキシフェニル)プロピオニ酸、2, 3-ジプロモフェニルプロピオニ酸、 α -ヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシ-2-フェニルプロピオニ酸、2-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオニ酸、3-ヒドロキシ-2-フェニルプロピオニ酸、3-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオニ酸、2, 3-エポキシ-3-フェニルプロピオニ酸、フェニルコハク酸、o-カルボキシフェニル酢酸、1, 2-ベンゼン二酢酸、フェニルグリオキシル酸、o-カルボキシグリルオキシル酸、フェニルピルビン酸、ベンゾイル酢酸、3-ベンゾイルプロピオニ酸、フェノキシ酢酸、ベンゾイルオキシ酢酸、2-ベンゾイルオキシプロピオニ酸、スクシニアニル酸、カルバニル酸、オキサニル酸、o-カルボキシオキサニル酸、4-ビフェニルカルボン酸、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸、ベンジル安息香酸、ジフェニル酢酸、 α -ヒドロキシジフェニル酢酸、o-ベンズヒドリン安息香酸、フェノールフタリン、トリフェニル酢酸、ウビン酸、5-メチル-2-フランカルボン酸、2-フランカルボン酸、フリル酸、パラコン酸、テレビン酸、テルペニル酸、アコン酸、クマリン酸、コマン酸、コメン酸、ケリドン酸、メコン酸等を挙げることができる。

【0026】前記カルボン酸は、パターン形成用レジストの全固形成分中に0.5~20重量%、より好ましくは1~10重量%含まれることが望ましい。これは、次のような理由によるものである。前記カルボン酸の配合

量を0.5重量%未満にすると、レジスト膜の形成、露光、現像後におけるパターン形状を改善することが困難になる。一方、前記カルボン酸の配合量が20重量%を超えるとレジスト膜の形成、露光後の現像処理に際して露光部と未露光部の溶解速度差が小さくなり解像度が低下する恐れがある。

【0027】また、前記パターン形成用レジストは前記(A)、(B)成分の他にさらにアルカリ可溶性重合体を第4成分として含むことを許容する。

【0028】前記アルカリ可溶性重合体としては、ヒドロキシ基が導入されたアリール基またはカルボキシ基を含む樹脂が望ましい。具体的には、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、キシレゾールノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂、イソプロペニルフェノール樹脂、ビニルフェノールとアクリル酸、メタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、スチレン誘導体など*

(アルカリ可溶性重合体)

J-1 : ポリ-*p*-ビニルフェノール

J-2 : ポリ-*o*-ビニルフェノール

J-3 : ポリ-*m*-イソプロペニルフェノール

J-4 : *m*, *p*-クレゾールノボラック樹脂

J-5 : キシレゾールノボラック樹脂

J-6 : *p*-ビニルフェノールとメタクリル酸メチルの共重合体

J-7 : *p*-イソプロペニルフェノールと無水マレイン酸との共重合体

J-8 : ポリメタクリル酸

J-9 : ポリ-*p*-ヒドロキシスチレン

【0030】

【表7】

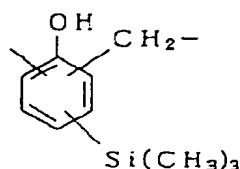
*との共重合体、イソプロペニルフェノールとアクリル酸、メタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、スチレン誘導体などとの共重合体、スチレン誘導体とアクリル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリロニトリルなどとの共重合体、またはこれらのポリマーにケイ素を含む化合物等を挙げることができる。ただし、ドライエッチングの際の耐性の点から、芳香環を含む樹脂が好ましく、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂などが挙げられる。具体的なアルカリ可溶性重合体を下記表6、表7、表8に列挙する。また、酸化により生じた前記フェノール樹脂中のキノンを還元し、透明性を向上したものを用いることができる。

【0029】

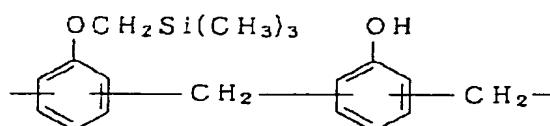
【表6】

21
(アルカリ可溶性重合体)

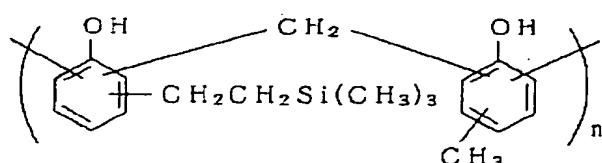
J-10;



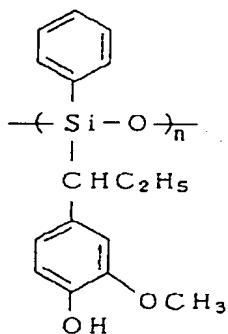
J-11;



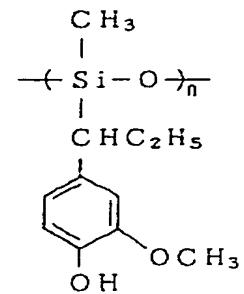
J-12;



J-13;



J-14;

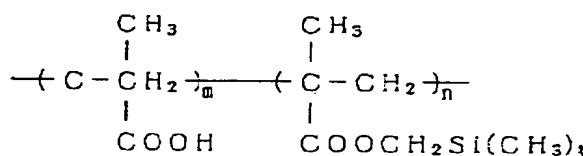


【0031】

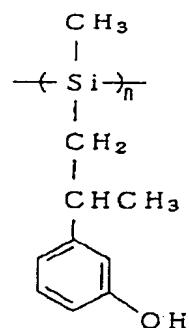
【表8】

(アルカリ可溶性重合体)

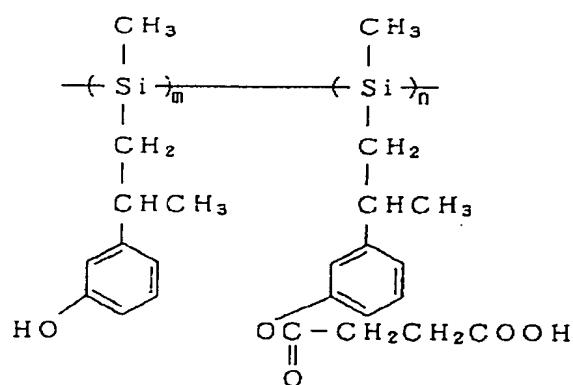
J-15;



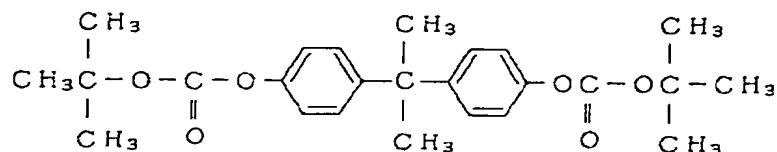
J-16;



J-17;



J-18;



前記アルカリ可溶性重合体は、前記酸により分解する置換基を有する化合物と前記アルカリ可溶性重合体の合計量を100重量部とした時、90重量部以下、より好ましくは80重量部以下配合することが望ましい。この理由は、前記アルカリ可溶性重合体の配合量が90重量部を超えると露光部と未露光部との溶解速度の差が小さく、解像性が低下する恐れがあるからである。

【0032】さらに、前記パターン形成用レジストは前記(A)、(B)成分、前記カルボン酸、前記アルカリ可溶性重合体の他に、必要に応じて増感剤、染料、界面活性剤、溶解抑制剤を含むことを許容する。

【0033】前記パターン形成用レジストは、前記(A)、(B)成分、および必要に応じて配合される前記カルボン酸、アルカリ可溶性重合体等を有機溶剤に溶解し、濾過することにより調製される。かかる有機溶剤としては、例えばシクロヘキサン、アセトン、メチル

エチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、乳酸メチル等のエステル系溶剤、N-1メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独で使用しても、混合物の形で使用してもよい。但し、これらにキシレン、トルエン又はイソプロピルアルコール等の脂肪族アルコールを適量含んでいてもよい。

【0034】パターン形成用レジスト(2)

このパターン形成用レジストは、(a)酸により分解する置換基を有する化合物と、(b)光照射により酸を発生する化合物と、(c)カルボン酸とを含むものであ

る。

【0035】前記(a)成分である酸により分解する置換基を有する化合物は、酸により分解して現像液に対する溶解性が変化するものなら特に限定されないが、具体的にはフェノール化合物のエステルまたはエーテルが好適である。前記フェノール化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンゾフェノン、3,3',3'',3'''-テトラメチル-1,1''-スピロビインダン5,6,7,5',6',7'''-ヘキサノール、フェノールフタレン、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂等を挙げることができる。これらのヒドロキシ基を適当なエステル化剤またはエーテル化剤を用いてエステル化またはエーテル化する。導入するエステルまたはエーテルとしては、例えばメチルエステル、エチルエステル、n-ブロピルエステル、iso-ブロピルエステル、tert-ブチルエステル、n-ブチルエステル、iso-ブチルエステル、ベンジルエステル、テトラヒドロピラニルエーテル、ベンジルエーテル、メチルエーテル、エチルエーテル、n-ブロピルエーテル、iso-ブロピルエーテル、tert-ブチルエーテル、アリルエーテル、メトキシメチルエーテル、p-ブロモフェナシフエーテル、トリメチルシリルエーテル、ベンジルオキシカルボニルエーテル、tert-ブトキシカルボニルエーテル、tert-ブチルアセテート、4-tert-ブチルベンジルエーテル等を挙げることができる。特に、前記化合物は、前記パターン形成用レジスト(1)で説明した前記(A)成分である一般式(I)で表わされるものが好適である。

【0036】前記(b)成分である光照射により酸を発生する化合物は、前記パターン形成用レジスト(1)で説明したのと同様な化合物を用いることができる。特に、前記(c)成分であるカルボン酸を併用することにより前記(b)成分として各種の公知の化合物および混合物を使用することができる。ただし、前記化合物としては前記パターン形成用レジスト(1)で説明したo-キノンジアジド化合物を用いることが好ましく、特に1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸エステルが最も好適である。

【0037】前記(b)成分である化合物は、前記パターン形成用レジスト(1)の(B)成分で説明したのと同様な理由によりパターン形成用レジストの全固形成分中に0.1~30重量%、より好ましくは0.5~20重量%含まれることが望ましい。

【0038】前記(c)成分であるカルボン酸は、前記パターン形成用レジスト(1)の第3成分として列挙したのと同様なものが用いられる。前記カルボン酸は、前記パターン形成用レジスト(1)で説明したのと同様な理由によりパターン形成用レジストの全固形成分中に0.5~20重量%、より好ましくは1~10重量%含

まれることが望ましい。

【0039】前記パターン形成用レジストは、前記(a)、(b)、(c)の成分の他にさらに前記パターン形成用レジスト(1)で説明したのと同様なアルカリ可溶性重合体を第4成分として配合することを許容する。前記アルカリ可溶性重合体は、前記パターン形成用レジスト(1)で説明したのと同様、前記酸により分解する置換基を有する化合物と前記アルカリ可溶性重合体の合計量を100重量部とした時、90重量部以下、より好ましくは80重量部以下配合することが望ましい。特に、前記(a)、(b)成分のいずれのものもポリマーの形態を取らない場合には前記アルカリ可溶性重合体を第4成分として配合することが好適である。

【0040】さらに、前記パターン形成用レジストは必要に応じて増感剤、染料、界面活性剤、溶解抑止剤を含むことを許容する。

【0041】前記パターン形成用レジストは、前記(a)、(b)、(c)成分、および必要に応じて配合される前記アルカリ可溶性重合体等を前記パターン形成用レジスト(1)で用いたのと同様な有機溶剤に溶解し、濾過することにより調製される。

【0042】パターン形成用レジスト(3)

このパターン形成用レジストは、(a)酸により分解する置換基を有する化合物と、(b1)光照射により強酸を発生する化合物と、(b2)光照射により弱酸を発生する化合物とを含むことを特徴とするものである。

【0043】前記(a)成分である酸により分解する置換基を有する化合物は、前記パターン形成用レジスト(2)で説明したのと同様な化合物を用いることができる。特に、前記化合物は前記一般式(I)で表わされるものが好適である。

【0044】前記(b1)成分である化合物は、光照射により強酸、例えばpK(Kは電解質の電離定数)が3未満である酸を発生する化合物である。前記化合物は、前記パターン形成用レジスト(1)で説明した(B)成分と同様な化合物を用いることができる。特に、前記化合物としては前記パターン形成用レジスト(1)で説明したo-キノンジアジド化合物を用いることが好ましく、1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸エ

ステルが最も好適である。

【0045】前記(b2)成分である化合物は、パターン形成用レジストの全固形成分中に0.1~20重量%、より好ましくは0.5~10重量%含まれることが望ましい。これは、次のような理由によるものである。前記化合物の配合量を0.1重量%未満にすると、十分な感光特性を得ることが困難になる。一方、前記化合物の配合量が20重量%を超えると、均一なレジスト膜を形成することが困難になったり、現像後またはエッティング後の除去において残渣が生じたりする恐れがある。

【0046】前記(b2)成分である化合物は、光照射

により弱酸、例えば pK (K は電解質の電離定数) が 3 以上である酸を発生する化合物である。前記化合物としては、例えば 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、5-ジアゾメルドラム酸およびその誘導体、ジアゾジメドン誘導体等を挙げることができる。

【0047】前記 (b 2) 成分である化合物は、パターン形成用レジストの全固形成分中に 1~30 重量%、より好ましくは 5~20 重量% 含まれることが望ましい。これは、次のような理由によるものである。前記化合物の配合量を 1 重量% 未満にすると、レジスト表面の難溶化層の生成を抑えることが困難になる。一方、前記化合物の配合量が 30 重量% を超えると、均一なレジスト膜を形成することが困難になったり、現像後またはエッチング後の除去において残渣が生じたりする恐れがある。

【0048】前記パターン形成用レジストは、前記 (a)、(b 1)、(b 2) の成分の他に、前記パターン形成用レジスト (1) で説明したのと同様なカルボン酸を第4成分、アルカリ可溶性重合体を第5成分としてそれぞれ含むことを許容する。前記カルボン酸は、前記パターン形成用レジスト (1) で説明したのと同様な理由によりパターン形成用レジストの全固形成分中に 0.5~20 重量%、より好ましくは 1~10 重量% 含まれることが望ましい。前記アルカリ可溶性重合体は、前記パターン形成用レジスト (1) で説明したのと同様、前記酸により分解する置換基を有する化合物と前記アルカリ可溶性重合体の合計量を 100 重量部とした時、90 重量部以下、より好ましくは 80 重量部以下配合することが望ましい。特に、前記 (a)、(b 1)、(b 2) 成分のいずれのものもポリマーの形態を取らない場合には前記アルカリ可溶性重合体を第5成分として配合することが好適である。

【0049】さらに、前記パターン形成用レジストは必要に応じて増感剤、染料、界面活性剤、溶解抑制剤を含むことを許容する。

【0050】前記パターン形成用レジストは、前記 (a)、(b 1)、(b 2) 成分、および必要に応じて配合される前記カルボン酸、アルカリ可溶性重合体等を前記パターン形成用レジスト (1) で用いたのと同様な有機溶剤に溶解し、濾過することにより調製される。

【0051】次に、本発明に係わるパターン形成方法を説明する。

【0052】まず、基板上に前記パターン形成用レジスト (1) ~ (3) を回転塗布法やディピング法により塗布した後、150°C 以下、好ましくは 70~120°C で乾燥してレジスト膜を形成する。ここに用いる基板としては、例えばシリコンウェハ、表面に各種の絶縁膜や電極、配線が形成された段差を有するシリコンウェハ、ブランクマスク、GaAs、AlGaAs などの III-V 族化合物半導体ウェハ等を挙げることができる。

【0053】次いで、前記レジスト膜に所望のパターン

を有するマスクを通して紫外線 (特に $d e e p U V$) または電離放射線を選択的に照射してパターン露光を行なう。この時、例えば前記パターン形成用レジスト (1) からなるレジスト膜では、その中の (B) 成分である光照射により酸を発生する化合物が光照射により酸を発生し、前記酸は同レジスト膜中の (A) 成分である酸により分解する置換基を有する化合物と反応する。前記紫外線としては、例えば KrF、ArF、XeF、XeCl のようなエキシマレーザ、水銀ランプの i 線、h 線、g 線等を用いることができる。前記電離放射線としては、例えば電子線、X 線等を用いることができる。前記パターン露光工程において、前記マスクを用いずに前記電子線を走査して前記レジスト膜に直接パターン露光を行ってもよい。

【0054】次いで、前記パターン露光後のレジスト膜を例えば 70~160°C、好ましくは 80~150°C で加熱する。この時、前記レジスト膜中に発生した酸と同レジスト膜中の酸により分解する置換基を有する化合物との反応が促進される。前記加熱工程における温度を限定したのは、次のような理由によるものである。前記温度を 70°C 未満にすると、前記光照射により酸を発生する化合物からの酸と前記酸により分解する置換基を有する化合物との反応を十分に行なわせることができなくなる。一方、前記温度が 160°C を超えると前記レジスト膜の露光部および未露光部が分解したり、硬化してしまうからである。

【0055】次いで、前記加熱処理後のレジスト膜を例えばアルカリ水溶液で現像処理して所望のレジストパターンを形成する。ここに用いるアルカリ水溶液としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などの有機アルカリ水溶液、又はこれらのアルコール、界面活性剤などを添加したものの等を用いることができる。その後、水で前記現像液を洗い流した後、基板を乾燥させる。

【0056】なお、本発明に係わるパターン形成方法において前記現像処理後に基板を徐々に加熱してレジストパターンの樹脂成分を架橋させるステップベークを行ったり、加熱しながら $d e e p U V$ を照射してレジストパターンの樹脂成分を架橋させる $d e e p U V$ キュアを行なうことを許容する。このような処理を施すことによりパターンの耐熱性を向上することが可能になる。

【0057】また、本発明に係わるパターン形成方法において露光前または露光後に低濃度のアルカリ水溶液にレジスト膜を浸漬し、ひきつづき現像処理を行なうことを許容する。このような処理を施すことによって、前記レジスト膜の未露光部の溶解速度を低下させてレリーフ像のコントラストを向上させることができる。前記

処理に際し、前記アルカリ水溶液の代わりにトリメチルアミン、トリエタノールアミン、ヘキサメチルシラザンなどのアミン類にレジスト膜を浸漬したり、これらのアミン類の蒸気に曝すことも可能である。また、前記基板をアルカリ水溶液に曝した後、必要に応じて熱処理してもよい。

【0058】さらに、本発明に係わるパターン形成方法においてパターン露光後に加熱しながらレジスト膜全面に光照射するかぶり露光を行うことを許容する。このような処理を施すことによって、前記レジスト膜の未露光部の溶解速度を遅くして解像性を向上させることが可能になる。

【0059】さらに、本発明に係わるパターン形成方法において前記パターン形成用レジスト(1)を用いた場合には露光前のレジスト膜表面に酸性の水溶性重合体からなる被覆層を形成することを許容する。前記被覆層は、前記酸性の水溶性重合体を純水で溶解して重合体水溶液を調製し、前記重合体水溶液を前記レジスト膜表面に回転塗布法や堆積法により塗布した後、150°C以下、好ましくは120°C以下で乾燥することにより形成される。このような被覆層の形成によって、前記レジスト膜表面に難溶化層が生成されるのを防止することができる。

【0060】前記被覆層を形成する酸性の水溶性重合体は、置換基としてカルボキシ基またはスルホ基を有する重合体が好ましい。具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-メタクリル酸重合体、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等を挙げることができる。前記酸性の水溶性重合体は、単独で使用しても、2種以上の混合物の形で使用してもよい。なお、前記酸性の水溶性重合体は前記純水中に溶解されると、例えは前記水溶性重合体が無水マレイン酸を共重合体とするものである場合、前記無水結合が開裂してカルボン酸となり、酸性を示すようになる。

【0061】前記被覆層中には、必要に応じて塗膜改質剤としての界面活性剤を含有することを許容する。

【0062】前記被覆層の厚さは、10~10000nm、より好ましくは50~500nmの範囲にすることが望ましい。前記被覆層の厚さを10nm未満にすると前記レジスト膜表面への難溶化層の生成防止効果を十分に達成することが困難となり、一方前記被覆層の厚さが1000nmを超えるとパターン形成における解像度を低下させる恐れがある。なお、前記被覆層の厚さは前記レジスト膜の厚さに依存するものではなく、前記難溶化層の程度により適宜決定されるものである。

【0063】前記被覆層が形成された前記レジスト膜は、パターン露光、加熱処理後にアルカリ水溶液で現像

処理される。この現像処理によって、前記被覆層は露光部および未露光部にかかわらずレジスト膜から全て除去され、さらにその下のレジスト膜の露光部または未露光部が選択的に除去されてレジストパターンが形成される。ただし、前記現像処理前に前記被覆層を純水で除去し、しかる後前記レジスト膜を現像処理することを許容する。このように現像処理前に被覆層を除去することにより、現像処理に際して現像液であるアルカリ水溶液のアルカリ濃度が前記被覆層を形成する酸性の水溶性重合体により変化するのを回避でき、安定したレジストパターンの解像性を確保することが可能となる。

【0064】

【作用】本発明に係わるパターン形成用レジスト(1)によれば、前記レジスト中の(B)成分である光照射により酸を発生する化合物は未露光部で溶解抑制剤として働く一方、光照射がなされる露光部では酸を発生する。前記レジスト中の(A)成分である前記一般式(I)で表される酸により分解する置換基を有する化合物は、前記(B)成分から発生した酸により分解されてカルボン酸を生じる。このため、アルカリ水溶液からなる現像液に対して非常に溶解し易くなる。これに対し、従来より用いられている多くの酸により分解する置換基を有する化合物は、前記酸により分解してフェノールを生じる。その結果、前記一般式(I)で表される酸により分解する置換基を有する化合物は、露光部の溶解速度が前記酸によりフェノールを生じる化合物に比べて格段高いために露光部と未露光部の溶解速度比を大きくできる。したがって、前記露光部を優先的に溶解、除去できるため、高感度および高解像度のパターン形成用レジストを得ることができる。また、前記(B)成分である化合物として光照射により比較的弱い酸を発生するものを用いても、露光部と未露光部の溶解速度比を大きくすることができるため、前記(B)成分の選択幅を広げることができ、用途に応じたレジストを調製することができる。

【0065】また、前記(B)成分としてo-キノンジアジド化合物を用いれば、従来のオニウム塩に比べて基板の腐食を抑制でき、かつ毒性が低いために取扱が容易になる。しかも、従来の多くの化学增幅型のレジストは

40 形成したパターンの表面に底状の難溶化層が生成される。前記o-キノンジアジド化合物を(B)成分として配合した本発明のパターン形成用レジストは、従来の化学增幅型レジストに比べて底が生じ難く、断面形状が矩形状をなす微細パターンの形成が可能になる。

【0066】さらに、第3成分としてカルボン酸を配合すれば、アルカリ現像液に対する溶解速度を高め、化学增幅型のレジストで問題となっているパターン上部の底状難溶化層の生成を低減し、断面形状が矩形状をなす微細パターンを再現性よく形成することができる。

【0067】さらに、第4成分としてアルカリ可溶性樹

脂を配合することによって、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性を制御できるため、感度、解像性を向上させることができる。

【0068】本発明に係わるパターン形成用レジスト

(2)によれば、前記レジスト中の(b)成分である光照射により酸を発生する化合物は未露光部で溶解抑制剤として働く一方、光照射がなされる露光部では酸を発生する。この酸は、前記レジスト中の(a)成分である酸により分解する置換基を有する化合物と反応して前記化合物を分解する。その結果、パターン露光後の現像処理により前記露光部を優先的に溶解、除去できるため、高感度および高解像度のパターン形成用レジストを得ることができる。

【0069】また、前記レジスト中の(c)成分であるカルボン酸は、アルカリ現像液に対する溶解速度を高めるため、化学增幅型のレジストで問題となっているパターン上部の底状難溶化層の生成を低減し、断面形状が矩形状をなす微細パターンを形成することができる。

【0070】さらに、第4成分としてアルカリ可溶性樹脂を配合することによって、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性を制御できるため、感度、解像性を向上させることができる。

【0071】本発明に係わるパターン形成用レジスト

(3)によれば、前記レジスト中の(b1)成分である光照射により強酸を発生する化合物は未露光部で溶解抑制剤として働く一方、光照射がなされる露光部では強酸を発生する。この強酸は、前記レジスト中の(a)成分である酸により分解する置換基を有する化合物と反応して前記化合物を分解する。その結果、パターン露光後の現像処理により前記露光部を優先的に溶解、除去できるため、高感度および高解像度のパターン形成用レジストを得ることができる。

【0072】また、前記レジスト中の(b2)成分である光照射により弱酸を発生する化合物は光照射により弱酸を発生するが、前記(a)成分の分解に殆ど関与しないか、もしくは全く関与しない。ただし、現像液に対して溶解し易くするため、レジストの溶解性を変化させる。その結果、前記(b2)成分を配合することによって化学增幅型のレジストで問題となっているパターン上部の底状難溶化層の生成を低減し、断面形状が矩形状をなす微細パターンを形成することができる。

【0073】さらに、本発明に係わるパターン形成用レジスト(1)～(3)は従来のナフトキノンジアジドを含むポジ型レジストで採用されたプロセス、例えば像のコントラストを向上させるためのアルカリ処理、パターンの耐熱性を向上させるためのステップベークやd e e p UVキュアなどを採用でき、これらを行うことによって露光、現像などの工程管理の許容性を大きくできる。

【0074】本発明に係わるパターン形成方法によれば、前記パターン形成用レジスト(1)～(3)を用い

て基板上にレジスト膜を形成し、パターン露光を行うことによって、前述したように前記各パターン形成用レジスト中の光照射により酸を発生する化合物が光照射により酸を発生し、この酸は前記レジスト中の酸により分解する置換基を有する化合物と反応して該化合物を分解する。かかるパターン露光後に所定の温度で加熱処理することによって、前記反応がレジスト膜の表面のみならずその厚さ方向(基板側)まで進行させることができる。その結果、加熱処理後に現像処理を行うことにより前記

10 露光部の表面のみならず基板側に至る領域を優先的に溶解、除去できるため、断面形状が矩形状をなす微細パターンを形成できる。特に、前記パターン形成用レジスト(2)の場合には(c)成分であるカルボン酸がアルカリ現像液に対する溶解速度を高め、前記パターン形成用レジスト(3)の場合には(b2)成分である光照射により弱酸を発生する化合物から発生した弱酸がアルカリ現像液に対する溶解速度を高める。その結果、化学增幅型のレジストで問題となっているパターン上部の底状難溶化層の生成を低減することができる。従って、半導体装置の製造における超微細加工工程に好適なパターンを形成することができる。

【0075】さらに、本発明に係わるパターン形成方法によれば前記パターン形成用レジスト(1)を用いて基板上にレジスト膜を形成し、前記レジスト膜上に酸性の水溶性重合体からなる被覆層を形成した後、パターン露光を行ない、所定の温度で加熱が行われる。かかるパターン露光、加熱により前述したように発生した酸は前記レジスト中の酸により分解する置換基を有する化合物と反応すると共に、その反応がレジスト膜の表面のみならずその厚さ方向(基板側)まで進行する。この際、前記レジスト膜に前記被覆層を形成することによって前記反応を阻害するプロセス雰囲気中の有害成分を遮断することができる。その結果、化学增幅型レジストで問題となる前記レジスト膜表面への難溶化層の生成を防止できる。また、酸性の水溶性重合体からなる前記被覆層は前記被覆層と接する前記レジスト膜に難溶化層が生成したとしてもそれを溶解することができる。したがって、パターン露光、加熱処理後に現像処理を施すことによって断面形状が矩形をなす極めて微細なパターンを形成することができる。

40 【0076】
【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。
【0077】(酸で分解する化合物の合成例)まず、窒素置換した四つロプラスコ中、ポリビニルフェノール(丸善石油化学社製: PHM-C) 50 g を 200 ml のアセトンに溶解し、この溶液に 17.63 g の炭酸カリウムと 8.48 g のヨウ化カリウムと 24.38 g のtert-ブチルプロモアセテートを添加し、攪拌しながら 7 時間リフラックスさせた。つづいて、不溶分を濾過によって除去した後、アセトンを留去し、150 ml

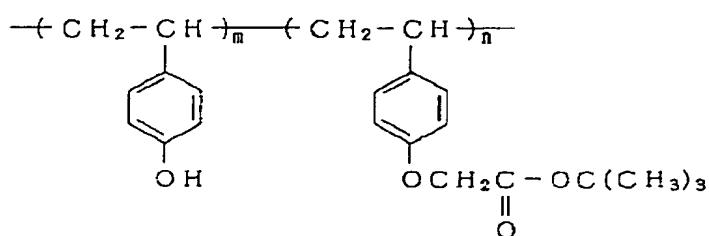
のエタノールに溶解した。この溶液を1.5lの水中に滴下し、ポリマーを析出させた。濾取したポリマーを更に300mlの水で5回洗浄した後、12時間風乾した。再度、220mlのエタノールに溶解し、同様な操作により再沈、精製を行った後、50℃の真空乾燥器で24時間乾燥させて52.0gのポリマーを得た。このポリマーは、¹H-NMRスペクトルの測定結果から、ポリビニルフェノール中のヒドロキシ基のうち35%が*
 (酸で分解する置換基を有する化合物)

*にてアーブトキシカルボニルメチルエーテルに変化していることがわかった。かかるポリマー(酸で分解する置換基を有する化合物)を以下Ba-35と称す。

【0078】前述したのと同様な方法によりヒドロキシ基の置換率の異なるポリマーを合成した。これらのポリマーを下記表9に示す。

【0079】

【表9】



酸で分解する置換基を有する化合物の記号	構造式中の %/(m+n)
Ba-17	0.17
Ba-20	0.20
Ba-25	0.25
Ba-30	0.30
Ba-35	0.35
Ba-42	0.42
Ba-60	0.60

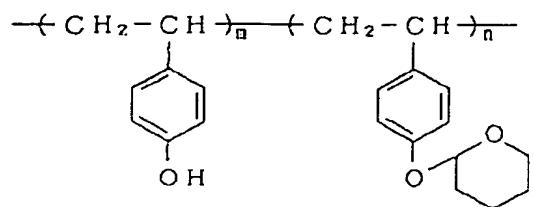
(レジストを構成する成分) 本実施例において、前記表9以外の酸で分解する置換基を有する化合物を下記表10～表15に、光照射により酸(強酸)を発生する化合物を下記表16および表17に、光照射により弱酸を発

生する化合物を下記表18に、添加剤を下記表19にそれぞれ列挙する。

【0080】

【表10】

(酸で分解する置換基を有する化合物)

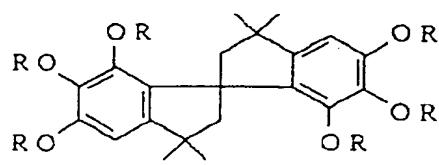


酸で分解する置換基を有する化合物の記号	構造式中の %/(m+n)
Bb-20	0.20
Bb-25	0.25

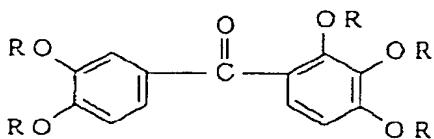
【0081】

【表11】

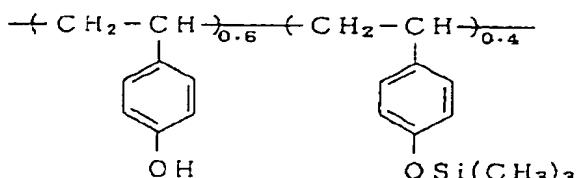
(酸で分解する置換基を有する化合物)

R : $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{tBu}$

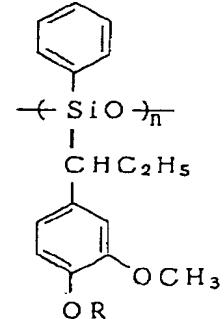
(B-1)

R : $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{tBu}$

(B-2)



(B-3)

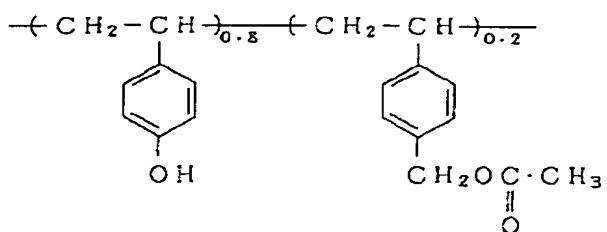
R : $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{tBu}$

(B-4)

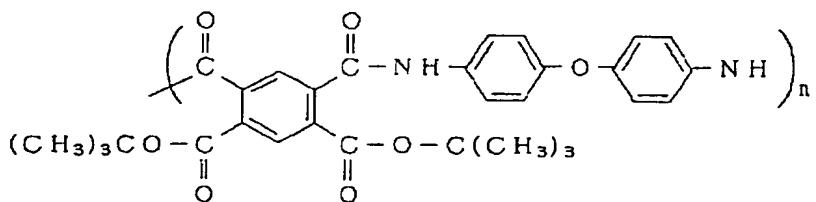
【0082】

【表12】

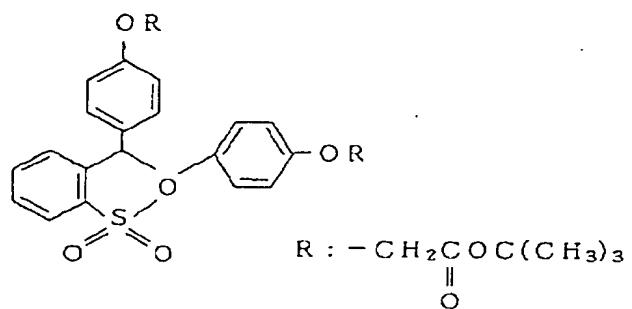
(酸で分解する置換基を有する化合物)



(B-5)



(B-6)

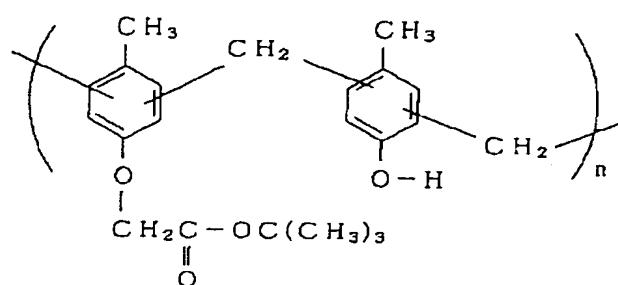


(B-7)

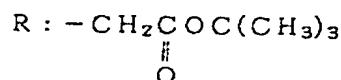
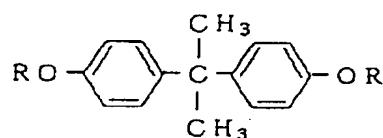
【0083】

【表13】

(酸で分解する置換基を有する化合物)



(B-8)



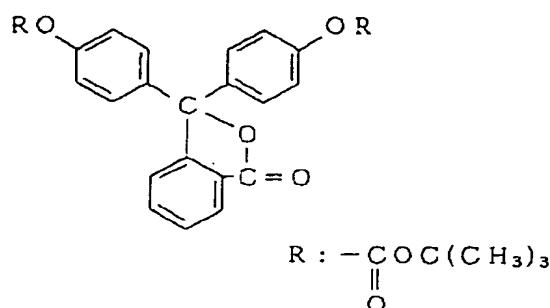
(B-9)

【0084】

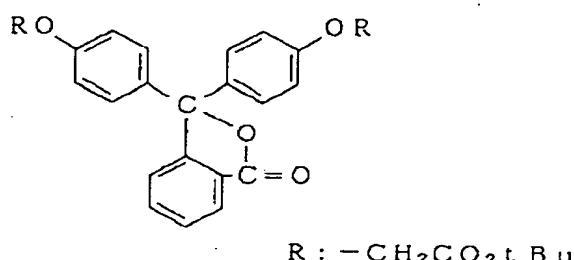
【表14】

43

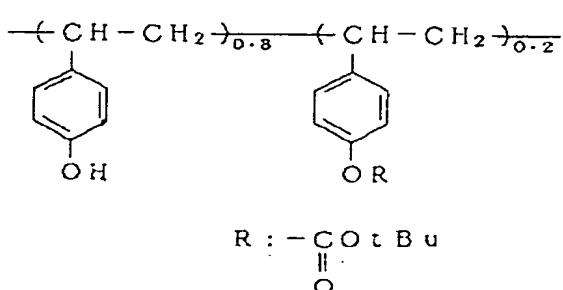
(酸で分解する置換基を有する化合物)



(B-10)



(B-11)



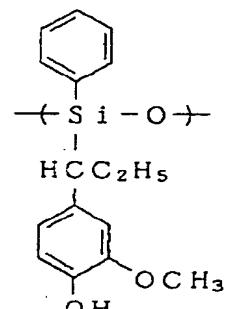
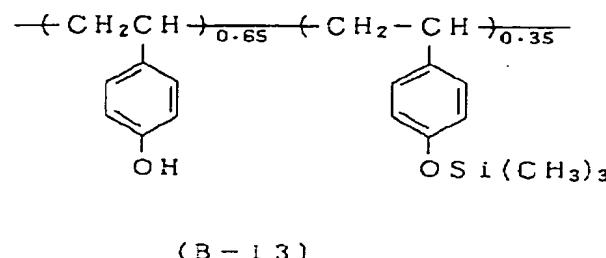
(B-12)

44

【0085】

【表15】

(酸で分解する置換基を有する化合物)



(B-14)

【0086】

【表16】

(光照射により酸(強酸)を発生する化合物)

C-1 ; トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

C-2 ; ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート

C-3 ; 2, 3, 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノン
ジアジド-4-スルホン酸とのエステル化物
(平均エステル化数、1分子中3個のもの)

C-4 ; P-トルエンスルホン酸-2, 6-ジニトロベンジルエステル

C-5 ; ピス(フェニルスルホニル)メタン

C-6 ; ピス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン

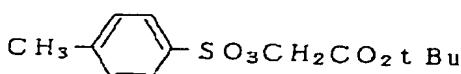
C-7 ; ピス(4-tertブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタン
スルホネートC-8 ; tert-ブチル- α (P-トルエンスルホニルオキシ)アセテート

【0087】

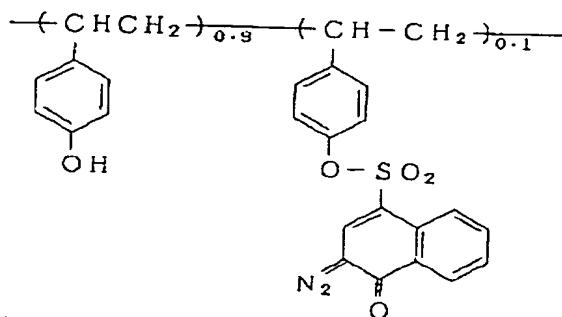
* * 【表17】

(光照射により酸(強酸)を発生する化合物)

C-9 ;



C-10 ;



【0088】

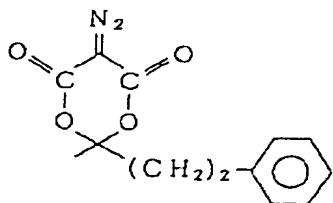
【表18】

(光照射により弱酸を発生する化合物)

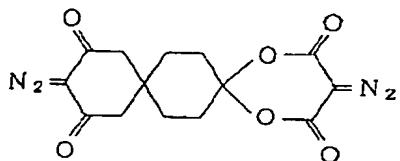
D-1 ; 2, 3, 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノンと、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステル化物
(平均エステル化数、1分子中3個のもの)

D-2 ; 5-ジアゾメルドラム酸

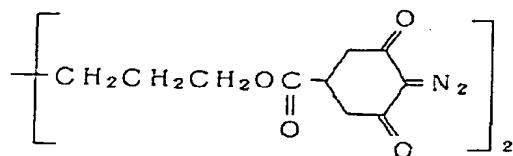
D-3 ;



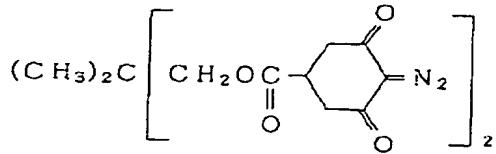
D-4 ;



D-5 ;



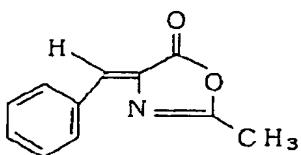
D-6 ;



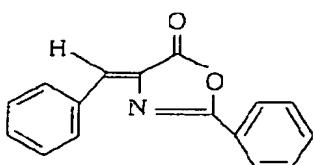
【0089】

【表19】

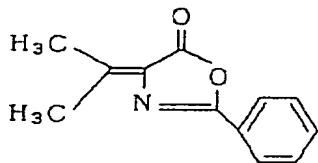
(添加剤)



(W-1)



(W-2)



(W-3)

(レジストの調製例1) 前記表9に記載した酸で分解する置換基を有する化合物 [Ba-35] 2.0 gと、前記表1に記載したo-キノンジアジド化合物 [QD-4] (Xの平均導入数が1分子中3個のもの) 0.44 gと、ポリビニルフェノール2.0 gとをエチルセロソルブアセテート13.8 gに溶解し、0.2 μmのフィルタを用いて濾過することによりレジスト [RE-1] を調製した。

【0090】(レジストの調製例2～10) 前記表9に記載した酸で分解する置換基を有する化合物と、前記表1、表3～表5に記載したo-キノンジアジド化合物と、ポリビニルフェノールを下記表20、表21に示す割合で配合し、同表20、表21に示す種類、量の溶剤にて溶解させ、0.2 μmのフィルタを用いて濾過することにより9種のパターン形成用レジストを調製した。なお、下記表20には前記調製例1のレジストの組成についても併記した。

【0091】

【表20】

レジストの成分組成	
レジストの記号	表9に列挙された 酸で分解する置換基 を有する化合物 ：括弧内は配合量
RE-1	表1、表4に列挙された O-キノンジアジド ：括弧内は配合量
RE-2	Ba-35 (2.0g)
RE-3	Ba-25 (2.0g)
RE-4	Ba-25 (2.7g)
RE-5	Ba-25 (2.7g)
	ポリビニル フェノール の配合量 ；括弧内は配合量
	2.0g 2.0g 2.0g 2.0g 1.3g 1.3g
	エチルセロソルブアセ テート(13.8g) エチルセロソルブアセ テート(13.8g) エチルセロソルブアセ テート(14.0g) エチルセロソルブアセ テート(14.0g)

【表21】

【0092】

レジストの成分配成	
表9に列挙された 酸で分解する置換基 を有する化合物 の記号	表1、表3～表5に列挙 されたオーキノンジアジド ：括弧内は配合量
RE-6	Ba-25 (3.0 g)
RE-7	Ba-17 (4.0 g)
RE-8	Ba-35 (2.0 g)
RE-9	Ba-42 (1.6 g)
RE-10	Ba-20 (2.7 g)
ポリビニル フェノール の配合量	QD-18 (0.25 g)
溶剂 剤	エチルセロソルブアセ テート (14.0 g)
：括弧内は配合量	EC A - N M P *
：括弧内は配合量	EC A - N M P *
：括弧内は配合量	乳酸エチルブ (15.0 g)
：括弧内は配合量	シクロヘキサン (16.0 g)

(実施例1) 前記表20に記載されたレジスト[RE-1]を、6インチのシリコンウェハ上にスピンドルコートし、90°Cのホットプレート上で10分間プリベークして厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。つづいて、前記レジスト膜にKrFエキシマレーザステッパー(NA 0.45)でパターン露光を行った後、120°Cのホットプレートで5分間ベークした。次いで、1.59%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(以下、TMAH水溶液と略す)に20秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥してパターンを形成した。

【0093】(実施例2～15)前記表20、表21に記載された複数のレジストを、6インチのシリコンウェハ上にそれぞれスピンドルコートし、下記表22、表23に

40

示す条件でプリベークして厚さ1.0 μmの14種のレジスト膜を形成した。つづいて、前記各レジスト膜にKrFエキシマレーザステッパーでパターン露光を行った後、下記表22、表23に示す条件でベーク、現像処理を施した後、水洗、乾燥して14種のパターンを形成した。

【0094】実施例1～15で得られた各パターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いてラインとスペースの幅(解像度)を調べた。また、かかる解像度での露光量を測定した。これらの結果を同表22、表23に併記した。

【0095】

【表22】

EC A - N M P * は、エチルセロソルブアセテートとN-メチルビロリドンの
混合溶媒(体積比: 0.95: 0.05)

実施例 の レ ジ ス ト の 記 号	ブリベーカ 条件	露 光 量 (mJ/cm ²)	露 光 条件 マーク条件	現像条件 (TMAH) 水溶液の濃度、時間	解像度 (μm)
1 RE-1	90℃ 10分	40	120℃ 5分	1.59% 20秒	0.35
2 RE-1	100℃ 3分	60	120℃ 3分	1.19% 90秒	0.35
3 RE-2	90℃ 2分	120	110℃ 2分	2.38% 30秒	0.40
4 RE-3	90℃ 5分	72	130℃ 1分	1.59% 30秒	0.40
5 RE-4	100℃ 3分	50	120℃ 3分	1.19% 40秒	0.30
6 RE-5	100℃ 3分	100	120℃ 3分	1.19% 60秒	0.30
7 RE-6	100℃ 3分	65	120℃ 3分	1.19% 60秒	0.35
8 RE-7	90℃ 2分	80	120℃ 5分	1.19% 56秒	0.35

【0096】

【表23】

実施例 レジスト の記号	プリベーク 条件	露光量 (mJ/cm ²)	露光後 ベーク条件	現像条件 (TMAH 水溶液の濃度、時間)	解像度 (μm)
9 RE-8	100°C 3分	78	120°C 3分	1.19% 50秒	0.35
10 RE-9	90°C 2分	120	110°C 2分	1.59% 50秒	0.40
11 RE-10	80°C 5分	130	120°C 5分	2.38% 40秒	0.40
12 RE-1	110°C 3分	40	120°C 3分	1.19% 40秒	0.30
13 RE-2	100°C 3分	80	120°C 3分	2.38% 90秒	0.35
14 RE-4	110°C 3分	25	120°C 3分	1.19% 40秒	0.30
15 RE-8	110°C 3分	60	120°C 3分	1.19% 50秒	0.35

(実施例 16) 前記表 20 に記載されたレジスト [RE-1] を、6インチのシリコンウェハ上にスピンドルコートし、90°Cのホットプレート上で10分間プリベークして厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。つづいて、前記レジスト膜にKrfエキシマレーザステッパー (NA 0.45) でパターン露光を行った後、120°Cのホットプレートで5分間ベークした。ひきつづき、1.59%濃度のTMAH水溶液に45秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥した。その後、ホットプレート上で120°C～180°Cまで10分間かけて昇温するステップベークを施した。

【0097】実施例 16 で得られたパターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、0.35 μm のラインとスペースのパターンが解像されていることがわかった。この時の露光量は、40 mJ / 50

cm² であった。

【0098】前記実施例 1 および実施例 16 で得られたパターンをホットプレート上で180°C、5分加熱して5 μm のパターンの形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、実施例 1 のパターンはかまぼこ状となつたが、実施例 16 のパターンは原形が保持されていることがわかった。

【0099】(実施例 17) 前記表 20 に記載されたレジスト [RE-1] を、6インチのシリコンウェハ上にスピンドルコートし、90°Cのホットプレート上で10分間プリベークして厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。つづいて、前記レジスト膜にKrfエキシマレーザステッパー (NA 0.45) でパターン露光を行った後、120°Cのホットプレートで5分間ベークした。ひきつづき、1.59%濃度のTMAH水溶液に45秒間浸漬

して現像した後、水洗、乾燥した。その後、窒素ガス雰囲気下でホットプレート上にて110℃に加熱しながら水銀ランプのフィルタを通して290～310nmの光を2分間照射した。

【0100】実施例17で得られたパターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、0.35μmのラインとスペースのパターンが解像されていることがわかった。この時の露光量は、40mJ/cm²であった。

【0101】前記実施例1および実施例17で得られたパターンをホットプレート上で180℃、5分加熱して5μmのパターンの形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、実施例1のパターンはかまぼこ状となつたが、実施例17のパターンは原形が保持されていることがわかった。

【0102】(実施例18) 前記表20に記載されたレジスト【RE-1】を、6インチのシリコンウェハ上にスピンドルコートし、90℃のホットプレート上で10分間プリベークして厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。つづいて、前記レジスト膜にKrfエキシマレーザステッパー(NA0.45)でパターン露光を行った後、120℃のホットプレートで5分間ベークした。ひきつづき、1.59%濃度のTMAH水溶液に15秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥した。さらに、1.59%濃度のTMAH水溶液に15秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥した。

【0103】実施例18で得られたパターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、0.30μmのラインとスペースのパターンが解像されていることがわかった。この時の露光量は、50mJ/cm²であった。

【0104】(実施例19) 前記表20に記載されたレジスト【RE-1】を、6インチのシリコンウェハ上に

スピンドルコートし、90℃のホットプレート上で10分間プリベークして厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。つづいて、前記レジスト膜にKrfエキシマレーザステッパー(NA0.45)でパターン露光を行った後、窒素ガス雰囲気下でホットプレート上にて110℃に加熱しながら水銀ランプのフィルタを通して290～310nmの光を5分間照射した。ひきつづき、1.59%濃度のTMAH水溶液に45秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥した。

【0105】実施例19で得られたパターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、0.30μmのラインとスペースのパターンが解像されていることがわかった。この時の露光量は、55mJ/cm²であった。

【0106】(レジストの調製例11) 前記表9に記載した酸で分解する置換基を有する化合物【Ba-20】5.0gと、前記表16に記載した光照射により酸を発生する化合物【C-1】0.025gとをエチルセロソルブアセテート15.8gに溶解し、0.2μmのフィルタを用いて濾過することによりパターン形成用レジスト【RE-11】を調製した。

【0107】(レジストの調製例12～19) 前記表9に記載した酸で分解する置換基を有する化合物と、前記表16に記載した光照射により酸を発生する化合物と、アルカリ可溶性重合体(配合しない場合もある)を下記表24、表25に示す割合で配合し、同表24、表25に示す種類、量の溶剤にて溶解させ、0.2μmのフィルタを用いて濾過することにより8種のパターン形成用レジストを調製した。なお、下記表24には前記調製例11のレジストの組成についても併記した。

【0108】

【表24】

レジスト の記号	レジストの成 分組成
RE-11	表9に列挙された 酸で分解する置換基 を有する化合物 ; 活性内は配合量 光照射により酸を発生 する化合物 ; 活性内は配合量 アルカリ可溶性 重合体 ; 活性内は配合量 溶 剤
RE-12	Ba-20 (5.0g) 表16のC-1 (0.025g) 表16のC-1 (0.25g) 表16のC-1 (1.5g) 表6のJ-9 (1.5g) エチルセロソルブアセ テート (1.5. 8g)
RE-13	Ba-25 (4.5g) 表16のC-2 (0.05g) 表16のC-2 - - - - エチルセロソルブアセ テート (1.8. 8g)
RE-14	Ba-20 (6.0g) 表16のC-3 (0.30g) 表16のC-3 - - - - 乳酸エチル (19.0g)
RE-15	Ba-25 (6.0g) 表16のC-3 (0.50g) 表6のJ-4 (4.0g) 表6のJ-4 (4.0g) 乳酸エチル (31.5g)

【0109】

【表25】

レジストの成分組成					
レジスト の記号	表9に列挙された 酸で分解する置換基 を有する化合物 : 括弧内は配合量	光照射により酸を発生 する化合物 : 括弧内は配合量	重合体 : 括弧内は配合量	アルカリ可溶性 重合体 : 括弧内は配合量	浴 剤 : 括弧内は配合量
RE-16	Ba-35 (5.0g)	表16のC-3 (1.00g)	表7のJ-13 (5.0g)	表7のJ-13 (4.5.0g)	エチルセロソルブアセ テート(4.5.0g)
RE-17	Ba-20 (8.0g)	表16のC-4 (0.50g)	表6のJ-9 (2.0g)	表6のJ-9 (3.1.5g)	エチルセロソルブアセ テート(3.1.5g)
RE-18	Ba-20 (4.85g)	表16のC-5 (0.15g)	-	-	エチルセロソルブアセ テート(1.5.0g)
RE-19	Ba-20 (4.75g)	表16のC-5 (0.25g)	-	-	エチルセロソルブアセ テート(1.5.0g)

(実施例20) 前記表24に記載されたレジスト[RE-11]を、6インチのシリコンウェハ上にスピンドルコートし、95℃のホットプレート上で90秒間プリベークして厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。つづいて、前記レジスト膜にメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を含む酸性の水溶性重合体溶液をスピンドルコートし、90℃のホットプレート上で60秒間ベークして厚さ0.15μmの被覆層を形成した。ひきつづき、前記被覆層が形成された前記レジスト膜にKRFエキシマレーザステッパー(NA0.45)でパターン露光を行った後、95℃のホットプレートで90秒間ベークした。次いで、純水洗浄により前記被覆層を溶解除去した後、0.14NのTMAH水溶液に90秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥してパターンを形成した。

【0110】(実施例21~24) 前記表24に記載された複数のレジストを、6インチのシリコンウェハ上にそれぞれスピンドルコートし、下記表26に示す条件でプリベークして厚さ1.0μmの4種のレジスト膜を形成した。つづいて、前記各レジスト膜に前記実施例20と同様な酸性の水溶性重合体溶液をそれぞれスピンドルコートし、90℃のホットプレート上で60秒間ベークして被覆層を形成した。ただし、実施例21、23、24では厚さ0.15μmの被覆層を、実施例22では厚さ2.0μmの被覆層をそれぞれ形成した。ひきつづき、前記被覆層が形成された前記各レジスト膜に下記表26に示す条件でパターン露光、ベーク、現像処理を施した後、水洗、乾燥して4種のパターンを形成した。

【0111】実施例20~24で得られた各パターンに

について、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いてラインとスペースの幅（解像度）を調べた。また、かかる解像度での露光量を測定した。これらの結果を同表26に併記した。なお、実施例20～24で得られた各パターン*

*は、いずれも断面形状が矩形になっており、底がパターン上部に発生することはなかった。

【0112】

【表26】

実施例	レジストの記号	プリベーカ条件	露光条件	露光後の現像条件		感度	解像度
				(TMAH水溶液の濃度、時間)	露光量； (mJ/cm^2)		
20	RE-11	95°C 90秒	KrFエキシマ レーザ(NA0.45)	95°C 90秒	0.14N 90秒	30	0.25 (μm)
21	RE-12	90°C 120秒	KrFエキシマ レーザ(NA0.45)	95°C 90秒	0.14N 60秒	45	0.30
22	RE-13	95°C 90秒	KrFエキシマ レーザ(NA0.45)	80°C 120秒	0.14N 50秒	25	0.30
23	RE-14	90°C 300秒	i線 (NA0.50)	105°C 120秒	0.14N 30秒	50	0.35
24	RE-15	95°C 120秒	i線 (NA0.50)	95°C 90秒	2.38% 30秒	100	0.40

（実施例25）6インチのシリコンウェハ上にポジ型レジスト（東京応化社製商品名：OPPR800）をスピンドルコートし、200°Cのホットプレート上で30分間加熱して厚さ2.0 μm のポジ型レジスト膜を形成した。つづいて、前記ポジ型レジスト膜上に前記表25に記載されたレジスト[RE-16]をスピンドルコートし、厚さ0.5 μm のレジスト膜を形成した。ひきつづき、前記レジスト膜に前記実施例20と同様な酸性の水溶性重合体溶液をスピンドルコートし、90°Cのホットプレート上で50

60秒間ベーカして厚さ0.15 μm の被覆層を形成した。

【0113】次いで、前記被覆層が形成された前記レジスト膜にKrFエキシマレーザステッパー（NA0.50）を用いて25mJ/cm²の条件でパターン露光を行った後、100°Cのホットプレートで180秒間ベーカした。つづいて、純水洗浄により前記被覆層を溶解除去した後、2.38%濃度のTMAH水溶液に40秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥してパターンを形成し

た。

【0114】次いで、前記パターンが形成されたシリコンウェハをドライエッチング装置（徳田製作所社製商品名：HiRRIE）に設置し、O₂ 100 sccm、圧力6 Pa、出力300Wの条件で前記パターンから露出した前記ポジ型レジスト膜をエッチングした。

【0115】得られたレジストについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、0.28 μmのラインとスペースの幅を有する急峻なパターンであることが確認された。

【0116】（実施例26）前記表25に記載されたレジスト【RE-17】を、6インチのシリコンウェハ上にスピンドルコートし、90°Cのホットプレート上で180秒間プリベークして厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。つづいて、前記レジスト膜に前記実施例20と同様な酸性の水溶性重合体溶液をスピンドルコートし、90°Cのホットプレート上で60秒間ベークして厚さ0.15 μmの被覆層を形成した。ひきつづき、前記被覆層が形成された前記レジスト膜にKRFエキシマレーザステッパー（NA 0.45）でパターン露光を行った後、120°Cのホットプレートで120秒間ベークした。次いで、純水洗浄により前記被覆層を溶解除去した後、2.38

%濃度のTMAH水溶液に30秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥してパターンを形成した。

【0117】（実施例27～30）前記表24、表25に記載された複数のレジストを、6インチのシリコンウェハ上にそれぞれスピンドルコートし、下記表27に示す条件でプリベークして厚さ1.0 μmの4種のレジスト膜を形成した。つづいて、前記各レジスト膜に前記実施例20と同様な酸性の水溶性重合体溶液をそれぞれスピンドルコートし、90°Cのホットプレート上で60秒間ベークして厚さ0.15 μmの被覆層を形成した。ひきつづき、前記被覆層が形成された前記各レジスト膜に下記表27に示す条件でパターン露光、ベーク、現像処理を施した後、水洗、乾燥して4種のパターンを形成した。

【0118】実施例26～30で得られた各パターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いてラインとスペースの幅（解像度）を調べた。また、かかる解像度での露光量を測定した。これらの結果を同表27に併記した。なお、実施例26～30で得られた各パターンは、いずれも断面形状が矩形になっており、底がパターン上部に発生することはなかった。

【0119】

【表27】

実施例 の記号	レジスト の記号	プリベーク 条件	露光条件	露光後の 現像条件 (TMAH水溶液 の濃度、時間)	感度 (mJ/cm ²)	露光量 (μm)	解像度 (μm)
26	RE-17	90°C 180秒	KrF エキシマ レーザ(NA0.45)	120°C 120秒	2.38%	2.0	0.35
27	RE-14	95°C 90秒	KrF エキシマ レーザ(NA0.45)	95°C 90秒	0.14N 50秒	6.0	0.30
28	RE-18	95°C 90秒	KrF エキシマ レーザ(NA0.45)	100°C 120秒	0.14N 30秒	4.0	0.35
29	RE-14	95°C 90秒	KrF エキシマ レーザ(NA0.45)	105°C 90秒	0.14N 50秒	5.0	0.30
30	RE-19	95°C 90秒	KrF エキシマ レーザ(NA0.45)	110°C 120秒	0.14N 50秒	7.0	0.35

(実施例31～34) 下記表28に示す酸で分解する置換基を有する化合物と、o-キノンジアジド化合物と、アルカリ可溶性重合体とを同表28に示す割合で配合し、同表28に示す量のエチルセロソルブアセテートに

溶解し、0.2μmのフィルタを用いて濾過することにより4種のレジストを調製した。

40 【0120】
【表28】

レジストの成分組成			
実施例	敵で分解する置換基を有する化合物 ：括弧内は配合量	表1、表4に列挙された 0-キノンジアジド ：括弧内は配合量	アルカリ可溶性重合体 ：括弧内は配合量 ；溶剤：エチルセロソルブアセテート の配合量
3 1	表1 1 の B - 1 (2. 0 g)	Q D - 4 (1. 0 g)	表6 の J - 4 (8. 0 g)
3 2	表1 1 の B - 2 (1. 0 g)	Q D - 4 (0. 44 g)	表6 の J - 1 (3. 0)
3 3	表1 1 の B - 3 (2. 0 g)	Q D - 1 (0. 44 g)	表7 の J - 13 (3. 0 g)
3 4	表1 1 の B - 4 (1. 0 g)	Q D - 4 (0. 44 g)	表7 の J - 13 (3. 0 g)

次いで、前記各レジストを6インチのシリコンウェハ上にそれぞれスピニコートし、下記表29に示す条件でブリベーカーして厚さ1.0 μ mの4種のレジスト膜を形成した。つづいて、前記各レジスト膜にKrfエキシマレーザステッパー(NA 0.45)でパターン露光を行った

40

後、下記表29に示す条件でベーク、現像処理を施し、さらに水洗、乾燥して4種のパターンを形成した。

【0121】実施例31～34で得られた各パターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いてラインとスペースの幅(解像度)を調べた。また、かかる解像度での露光量を測定した。これらの結果を同表29に併記した。

【0122】

【表29】

実施例	プリベーク条件	露光量 (mJ/cm ²)	露光後の ベーク条件	現像条件 (TMAH 水溶液の濃度、時間)	解像度 (μm)
31	100℃ 3分	80	120℃ 5分	2.38% 40秒	0.35
32	100℃ 3分	70	120℃ 3分	1.59% 30秒	0.35
33	100℃ 3分	60	120℃ 3分	1.59% 60秒	0.25 初期膜厚： 0.50 μm
34	100℃ 3分	75	100℃ 5分	2.38% 50秒	0.25 初期膜厚： 0.50 μm

(実施例35～39) 下記表30に示す酸で分解する置換基を有する化合物と、o-キノンジアジド化合物と、アルカリ可溶性重合体とを同表30に示す割合で配合し、同表30に示す種類、量の溶剤に溶解させ、0.20 μmのフィルタを用いて濾過することにより5種のレジストを調製した。

【0123】

【表30】

レジストの成分組成					
実施例	酸で分解する置換基を有する化合物：括弧内は配合量	表1、表3～表5に別表された0-キノンジアジド：括弧内は配合量	アルカリ可溶性重合体：括弧内は配合量	：括弧内は配合量	溶剤
35	表12のB-5 (8.0g)	QD-4 (0.5g) QD-23 (0.5g)	表6のJ-1 (2.0g)	表6のJ-1 (3.5g)	エチルセロソルブ アセテート (3.5g)
36	表12のB-6 (2.0g)	QD-18 (1.0g)	表6のJ-1 (7.0g)	表6のJ-1 (3.3g)	N-メチル-2- ピロリドン (3.3g)
37	表12のB-7 (2.5g)	QD-4 (1.0g)	表7のJ-7 (6.5g)	表7のJ-7 (3.1g)	エチルセロソルブ アセテート (3.1g)
38	表13のB-8 (1.0g)	QD-20 (0.8g)	表7のJ-5 (6.0g)	表7のJ-5 (3.4g)	エチルセロソルブ アセテート (3.4g)
39	表13のB-9 (1.0g)	QD-16 (1.0g)	表7のJ-4 (6.0g)	表7のJ-4 (3.2g)	エチルセロソルブ アセテート (3.2g)

次いで、前記各レジストを6インチのシリコンウェハ上にそれぞれスピニコートし、下記表3-1に示す条件でプリベークして厚さ1.0 μ mの5種のレジスト膜を形成した。つづいて、前記各レジスト膜にKrf Fエキシマレーザステッパー (NA 0.45) でパターン露光を行った

40

後、下記表3-1に示す条件でペーク、現像処理を施し、さらに水洗、乾燥して5種のパターンを形成した。

【0124】実施例35～39で得られた各パターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いてラインとスペースの幅（解像度）を調べた。また、かかる解像度での露光量を測定した。これらの結果を同表3-1に併記した。

【0125】

【表3-1】

実施例	プリベーク 条件	露光量 (mJ/cm ²)	露光後の ベーク条件	現像条件 (TMAH 水溶液の濃度、時間)	解像度 (μm)
35	100℃ 3分	110	120℃ 5分	1. 59% 40秒	0. 35
36	110℃ 3分	150	150℃ 1分	2. 38% 40秒	0. 50
37	120℃ 2分	100	130℃ 2分	1. 59% 50秒	0. 45
38	90℃ 5分	80	125℃ 5分	2. 38% 50秒	0. 40
39	90℃ 10分	130	125℃ 3分	2. 38% 50秒	0. 40

(実施例40～42) 下記表32に示す酸で分解する置換基を有する化合物と、光照射により酸を発生する化合物と、アルカリ可溶性重合体(配合されない場合もある)とを同表32に示す割合で配合し、同表32に示す量のエチルセロソルブアセテートに溶解させ、0.2μ

mのフィルタを用いて濾過することにより3種の感光性樹脂組成物を調製した。

【0126】

【表32】

レジストの成分組成					
実施例	酸で分解する置換基を有する化合物：括弧内は配合量	光照射により酸を発生する化合物：括弧内は配合量	アルカリ可溶性重合体：括弧内は配合量	添加剤：括弧内は配合量	溶剤：ECA [†] 配合量
4.0	表9のBa-25 (8.3g)	表1のQD-4 (0.5g) 表16のC-2 (0.2g)	表6のJ-1 (7.5g)	-	35g
4.1	表9のBa-20 (9.0g)	表1のQD-4 (1.0g) 表17のC-9 (0.5g)	-	-	31g
4.2	表9のBa-25 (8.0g)	表4のQD-4 (1.0g)	表6のJ-5 (6.0g)	表19のW-1 (0.5g)	34g

ECA[†]は、エチルセロソルブアセテート。

次いで、前記各レジストを6インチのシリコンウェハ上にそれぞれスピンドルコートし、下記表3-3に示す条件でプリベークして厚さ1.0 μm の3種のレジスト膜を形成した。つづいて、前記各レジスト膜にK_rFエキシマレーザステッパー(NA 0.45)でパターン露光を行った後、下記表3-3に示す条件でベーク、現像処理を施し、さらに水洗、乾燥して3種のパターンを形成した。

【0127】実施例4.0～4.2で得られた各パターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いてラインとスペースの幅(解像度)を調べた。また、かかる解像度での露光量を測定した。これらの結果を同表3-3に併記した。

【0128】

【表3-3】

実施例	プリベーク 条件	露光量 (mJ/cm ²)	露光後の ベーク条件	現像条件 (TMAH 水溶液の濃度、時間)	解像度 (μm)
40	85℃ 3分	10	85℃ 3分	1.59% 30秒	0.35
41	100℃ 3分	55	125℃ 2分	1.59% 30秒	0.35
42	90℃ 5分	70	120℃ 3分	1.19% 50秒	0.35

(実施例43～46) 下記表34に示す酸で分解する置換基を有する化合物と、光照射により酸を発生する化合物と、アルカリ可溶性重合体と添加剤(前記重合体および添加剤は配合されない場合もある)とを同表34に示す割合で配合し、同表34に示す量のエチルセロソルブ

アセテートに溶解させ、0.2μmのフィルタを用いて濾過することにより4種のレジストを調製した。

【0129】

【表34】

実施例	レジストの成分数組成				
	酸で分解する置換基を有する化合物 : 括弧内は配合量	光照射により酸を発生する化合物 : 括弧内は配合量	アルカリ可溶性 重合体 : 括弧内は配合量	添加剤 : 括弧内は配合量	溶剤: ECA*
43	表14のB-12 (9.5g)	表1のQD-1 (0.5g) 表17のC-9 (0.5g)	-	表19のW-3	32g
44	表13のB-8 (5.5g)	表1のQD-4 (0.5g) 表16のC-2 (0.2g)	(4.5g) (0.8g)	表19のW-2 (0.8g)	35g
45	表14のB-10 (2.0g)	表17のC-10 (1.0g)	表6のJ-5 (7.0g)	-	35g
46	表14のB-11 (3.0g)	表4のQD-17 (1.0g)	表6のJ-1 (7.0g)	-	34g

ECA* は、エチルセロソルブルアセテート。

次いで、前記各レジストを6インチのシリコンウェハ上にそれぞれスピニコートし、下記表35に示す条件でプリベークして厚さ1.0 μm の4種のレジスト膜を形成した。つづいて、前記各レジスト膜にKrfエキシマレーザステッパー (NA 0.45) でパターン露光を行った後、下記表35に示す条件でベーク、現像処理を施し、さらに水洗、乾燥して4種のパターンを形成した。

【0130】実施例43～46で得られた各パターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いてラインとスペースの幅（解像度）を調べた。また、かかる解像度での露光量を測定した。これらの結果を同表35に併記した。

【0131】

【表35】

実施例	プリベーク 条件	露光量 (mJ/cm ²)	露光後の ベーク条件	現像条件 (TMAH 水溶液の濃度、時間)	解像度 (μm)
43	80℃ 5分	50	90℃ 2分	1. 59% 30秒	0. 40
44	80℃ 5分	15	90℃ 2分	2. 38% 40秒	0. 40
45	100℃ 3分	120	110℃ 5分	1. 59% 40秒	0. 45
46	90℃ 5分	60	120℃ 3分	1. 19% 50秒	0. 45

(実施例47) 前記表9に記載した酸で分解する置換基を有する化合物 [Ba-25] 9.5gと、p-シアノフタレートの1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸エステル0.5gをエチル-3-エトキシプロピオネート40gに溶解し、0.2μmのフィルタを用いて濾過することによりレジストを調製した。

【0132】前記レジストを、6インチのシリコンウェハ上にスピニコートし、90℃のホットプレート上で3分間プリベークして厚さ1.0μmのパターン形成用レジスト膜(レジスト膜)を形成した。つづいて、前記レジスト膜にi線ステッパ(NAO.50)でパターン露光を行った後、110℃のホットプレートで2分間ベークした。次いで、2.38%濃度のTMAH水溶液に30秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥してパターンを形成した。

【0133】得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、50mJ/cm²の露光量で0.40μmのラインとスペースを有するパターンが解像されていた。

【0134】(実施例48) 前記表9に記載した酸で分解する置換基を有する化合物 [Ba-25] 4.0gと、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドの1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸エステル(エステル導入数が1分子中1個のもの)0.21gをエチル-3-エトキシプロピオネート12.6gに溶解し、0.2μmのフィルタを用いて濾過することによりレジストを調製した。このレジストを用いて実施例47と同様な方法でパターンを形成した。

【0135】得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、65mJ/cm²の露光量で0.40μmのラインとスペースを有するパターンが解像されていた。

【0136】(実施例49) 前記表9に記載した酸で分

解する置換基を有する化合物 [Ba-30] 4.0gと、2,4-ジヒドロキシアセトフェノンの1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸エステル(エステル導入数が1分子中1.5個のもの)0.21gをエチルセロソルブアセテート12.5gに溶解し、0.2μmのフィルタを用いて濾過することによりレジストを調製した。

【0137】前記レジストを、6インチのシリコンウェハ上にスピニコートし、90℃のホットプレート上で3分間プリベークして厚さ1.0μmのパターン形成用レジスト膜(レジスト膜)を形成した。つづいて、前記レジスト膜にKTFエキシマレーザステッパ(NAO.45)でパターン露光を行った後、120℃のホットプレートで2分間ベークした。次いで、2.38%濃度のTMAH水溶液に30秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥してパターンを形成した。

【0138】得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、75mJ/cm²の露光量で0.35μmのラインとスペースを有するパターンが解像されていた。

【0139】(実施例50) 前記表9に記載した酸で分解する置換基を有する化合物 [Ba-25] 4.0gと、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸メチルの1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸エステル(エステル導入数が1分子中2個のもの)0.20gを乳酸エチル12.5gに溶解し、0.2μmのフィルタを用いて濾過することによりレジストを調製した。このパターン形成用レジストを用いて実施例49と同様な方法でパターンを形成した。

【0140】得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、85mJ/cm²の露光量で0.35μmのラインとスペースを有するパターンが解像されていた。

【0141】(実施例51) 前記表9に記載した酸で分解する置換基を有する化合物[Ba-25]4.0gと、前記表1に記載したo-キノンシアジト化合物[QD-4]、[QD-5]（それぞれエステル導入数が1分子中3個のもの）をそれぞれ0.22gとをエチルセロソルブアセテート13.5gに溶解し、0.2μmのフィルタを用いて濾過することによりレジストを調製した。

【0142】前記レジストを、6インチのシリコンウェハ上にスピンドルコートし、90℃のホットプレート上で3分間ブリベーカーして厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。つづいて、前記レジスト膜にi線ステッパ(NA0.50)でパターン露光を行った後、110℃のホットプレートで90秒間ベーカーした。次いで、2.38%濃度のTMAH水溶液に30秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥してパターンを形成した。

【0143】得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、100mJ/cm²の露光量で0.35μmのラインとスペースを有するパターンが解像されていた。

【0144】(実施例52) 前記表9に記載した酸で分解する置換基を有する化合物[Ba-35]4.0gと、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート(Ph₂I⁺CF₃SO₃⁻)0.20gと、4-ヒドロキシ安息香酸0.13gとをエチルセロソルブアセテート13gに溶解し、0.2μmのフィルタを用いて濾過することによりレジストを調製した。

【0145】前記レジストを、6インチのシリコンウェハ上にスピンドルコートし、90℃のホットプレート上で5分間ブリベーカーして厚さ1.0μmのパターン形成用レジスト膜(レジスト膜)を形成した。つづいて、前記レジスト膜にK_rFエキシマレーザステッパ(NA0.42)でパターン露光を行った後、100℃のホットプレートで3分間ベーカーした。次いで、2.38%濃度のTMAH水溶液に30秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥してパターンを形成した。

【0146】得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、30mJ/cm²の露光量で0.35μmのラインとスペースを有するパターンが解像されていた。

【0147】また、図1に示すようにシリコンウェハ1上のパターン2の上部には底状の難溶化層が全く生成されず、良好なパターン形状を有することが確認された。

【0148】(比較例) 酸で分解する化合物である前記表14の[B-12]5gと、光照射により酸を発生する化合物である前記表16の[C-2]0.05gとをエチルセロソルブアセテート15gに溶解し、0.2μmのフィルタを用いて濾過することによりレジストを調製した。前記レジストを用いて前記実施例52と同様な

方法によりパターンを形成した。

【0149】得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、25mJ/cm²の露光量で0.40μmのラインとスペースを有するパターンが解像度されていた。しかしながら、図2に示すようにシリコンウェハ1上のパターン2の上部には底状の難溶化層3が残存した。

【0150】(実施例53) 前記表9に記載した酸で分解する置換基を有する化合物[Ba-25]3.0gと、前記表1に記載したo-キノンジアジド[QD-4]（Xの平均導入数が1分子中3個のもの）0.44gと、ポリビニルフェノール1.0gと、酢酸0.25gとをエチルセロソルブアセテート13.3gに溶解し、0.2μmのフィルタを用いて濾過することによりレジストを調製した。

【0151】前記レジストを、6インチのシリコンウェハ上にスピンドルコートし、90℃のホットプレート上で3分間ブリベーカーして厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。つづいて、前記レジスト膜にK_rFエキシマレーザステッパ(NA0.42)でパターン露光を行った後、120℃のホットプレートで2分間ベーカーした。次いで、2.38%濃度のTMAH水溶液に30秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥してパターンを形成した。

【0152】得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、50mJ/cm²の露光量で0.30μmのラインとスペースを有するパターンが解像されていた。

【0153】(実施例54) 実施例53と同様なレジストを、6インチのシリコンウェハ上にスピンドルコートし、90℃のホットプレート上で3分間ブリベーカーして厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。つづいて、前記レジスト膜にNA0.50のi線ステッパ(ニコン社製商品名:1505i7A)でパターン露光を行った後、120℃のホットプレートで1分間ベーカーした。次いで、2.38%濃度のTMAH水溶液に30秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥してパターンを形成した。

【0154】得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、0.40μmのラインとスペースを有するパターンが解像されていた。この時の光照射時間は10mssecであった。

【0155】(実施例55～58) 下記表36に示す酸で分解する置換基を有する化合物と、光照射により酸を発生する化合物と、アルカリ可溶性重合体(配合されない場合もある)と、カルボン酸とを同表36に示す割合で配合し、同表36に示す量のエチルセロソルブアセテートに溶解し、0.2μmのフィルタを用いて濾過することにより4種のレジストを調製した。

【0156】

【表36】

レジストの成分数組成					
実施例	酸で分解する置換基を有する化合物：括弧内は配合量	光照射により酸を発生する化合物：括弧内は配合量	アルカリ可溶性重合物：括弧内は配合量	カルボン酸：括弧内は配合量	溶剤：ECA [†] 配合量
55	表9のBa-35 (3.0g)	表16のC-7 (0.2g)	表6のJ-1 (1.0g)	4-メチル安息香酸 (0.2g)	13g
56	表9のBa-35 (2.0g)	表1のQD-4 (0.44g)	表6のJ-4 (2.0g)	4-tertブチル安息香酸 (0.2g)	14g
57	表9のBa-35 (3.0g)	表16のC-8 (0.1g)	表6のJ-1 (1.0g)	4-tertブチルフェニル安息香酸 (0.1g)	12.6g
58	表9のBa-25 (4.0g)	表1のQD-4 [‡] (0.21g)	-	アスコルビン酸 (0.1g)	12.6g

ECA[†]は、エチルセロソルブアセテート。

QD-4[‡]は、Xの平均導入数が1分子中3個のもの。

次いで、前記各レジストを6インチのシリコンウェハ上にスピニコートし、下記表37に示す条件でプリベークして厚さ1.0 μ mの4種のレジスト膜を形成した。つづいて、前記各レジスト膜にKrFエキシマレーザステッパー (NA 0.45) でパターン露光を行った後、下記表37に示す条件でベーク、現像処理を施し、さらに水洗、乾燥して4種のパターンを形成した。

【0157】実施例55～58で得られた各パターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて解像された最小のラインとスペースの幅（解像度）を調べた。また、かかる解像度での露光量を測定した。これらの結果を同表37に併記した。

【0158】

【表37】

実施例	プリベーク 条件	露光後の ベーク条件	現像条件 (TMAH水溶液 の濃度、時間)	感度 露光量： (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
55	80°C 5分	90°C 3分	2.38% 30秒	35	0.35
56	90°C 5分	120°C 2分	2.38% 30秒	52	0.30
57	100°C 2分	110°C 2分	2.38% 30秒	80	0.35
58	90°C 3分	105°C 2分	2.38% 30秒	70*	0.40

実施例58の感度は、i線ステッパ(NAO.50)を露光源として求めた値である。

(実施例59～62) 下記表38に示す酸で分解する置換基を有する化合物と、光照射により酸を発生する化合物と、アルカリ可溶性重合体(配合されない場合もある)と、カルボン酸とを同表38に示す割合で配合し、同表38に示す種類および量の溶剤に溶解し、0.2μ

20mのフィルタを用いて濾過することにより4種の感光性樹脂組成物を調製した。

【0159】

【表38】

レジストの成分組成						
実施例	酸で分解する置換基を有する化合物 ：括弧内は配合量	光照射により酸を発生する化合物 ：括弧内は配合量	アルカリ可溶性重合体 ：括弧内は配合量	カルボン酸 ：括弧内は配合量	溶剤 ：括弧内は配合量	
5.9	表9のB a - 3.0 (4.0 g)	表16のC - 1 (0.2 g)	—	2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロパノ酸 (0.1 g)	乳酸エチル (12.6 g)	
6.0	表10のB b - 2.5 (4.0 g)	表16のC - 1 (0.44 g)	—	4-フェノキシ酢酸 (0.1 g)	乳酸エチル (12.6 g)	
6.1	表15のB - 1.3 (4.0 g)	表16のC - 1.4 (0.1 g)	—	3,4-ジメチル安息香酸 (0.1 g)	ECA [‡] (13.0 g)	
6.2	表15のB - 1.4 (3.0 g)	表16のC - 1 (0.1 g)	表8のJ - 1.8 (1.0 g)	α -フェニルプロピエン酸 (0.1 g)	ECA [‡] (13.0 g)	

ECA[‡] は、エチルセロソルブアセテート。

次いで、前記各レジストを6インチのシリコンウェハ上にスピニコートし、下記表39に示す条件でプリベークして厚さ1.0 μ mの4種のレジスト膜を形成した。つづいて、前記各レジスト膜にKrFエキシマレーザステッパー (NA 0.45) でパターン露光を行った後、下記表39に示す条件でベーク、現像処理を施し、さらに水洗、乾燥して4種のパターンを形成した。

【0160】実施例5.9～6.2で得られた各パターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて解像された最小のラインとスペースの幅（解像度）を調べた。また、かかる解像度での露光量を測定した。これらの結果を同表39に併記した。

【0161】

【表39】

実施例	プリベーク 条件	露光後の ベーク条件	現像条件 (TMAH水溶液 の濃度、時間)	感度 露光量： (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
59	80℃ 5分	95℃ 3分	2.38% 30秒	25	0.40
60	80℃ 5分	95℃ 3分	2.38% 30秒	20	0.40
61	90℃ 3分	110℃ 2分	2.38% 30秒	90	0.40
62	80℃ 3分	100℃ 2分	2.38% 30秒	25	0.40

上述した実施例55～62により形成された各パターンは、いずれも断面形状が矩形になっており、底がパターン上部に発生することはなかった。

【0162】(レジストの調製例21)前記表9に記載した酸で分解する置換基を有する化合物[Ba-20]5.0gと、前記表16に記載した光照射により強酸を発生する化合物[C-1]0.025gと、前記表18に記載された光照射により弱酸を発生する化合物[D-2]0.56gとを乳酸エチル16.7gに溶解し、0.2μmのフィルタを用いて濾過することによりレジスト[RE-21]を調製した。

【0163】(レジストの調製例22～30)前記表9

に記載した酸で分解する化合物と、前記表16に記載した光照射により強酸を発生する化合物と、前記表18に記載された光照射により弱酸を発生する化合物とアルカリ可溶性重合体(配合されない場合もある)とを下記表40、表41に示す割合で配合し、同表40、表41に示す種類、量の溶剤にて溶解させ、0.2μmのフィルタを用いて濾過することにより9種のレジストを調製した。なお、下記表40には前記調製例21のレジスト[RE-21]の組成についても併記した。

【0164】
【表40】

レジストの成分組成					
レジスト の記号	表9に列挙された 光照射により強酸 を発生する置換基 を有する化合物 :括弧内は配合量	光照射により弱酸 を発生する化合物 :括弧内は配合量	表18により弱酸 を発生する化合物 :括弧内は配合量	アルカリ可溶性 重合体 :括弧内は 配合量	溶剤 :括弧内は 配合量
RE-21	Ba-20 (5.0g)	表16のC-1 (0.025g)	表18のD-2 (0.56g)	-	乳酸エチル (16.7g)
RE-22	Ba-20 (5.0g)	表16のC-2 (0.05g)	表18のD-3 (0.20g)	-	乳酸エチル (15.0g)
RE-23	Ba-20 (5.0g)	表16のC-3 (0.29g)	表18のD-1 (0.59g)	-	ECA ^{1*} (17.6g)
RE-24	Ba-25 (4.0g)	表16のC-4 (0.05g)	表18のD-4 (0.50g)	表6のJ-9 (1.5g)	CHN ^{2*} (16.7g)
RE-25	Ba-30 (10.0g)	表16のC-5 (0.3g)	表18のD-5 (1.00g)	-	乳酸エチル (34.0g)

【0165】

【表4-1】

ECA^{1*}は、エチルセロソルブアセテート。CHN^{2*}は、シクロヘキサン。

レジストの成分組成					
レジストの記号	表9、表10に列挙された光照射により強酸で分解する置換基を有する化合物；括弧内は配合量	光照射により強酸を発生する化合物；括弧内は配合量	光照射により弱酸を発生する化合物；括弧内は配合量	アルカリ可溶性重合体；括弧内は配合量	浴剤；括弧内は配合量
RE-26	Bb-20 (10.0g)	表16のC-1 (0.1g)	表18のD-1 (0.30g)	—	ECA [†] (31.2g)
RE-27	Ba-25 (10.0g)	表16のC-1 (0.05g)	表18のD-6 (0.50g)	—	ECA [†] (31.6g)
RE-28	Ba-25 (6.0g)	表16のC-3 (0.5g)	表18のD-1 (1.00g)	表6のJ-4 (4.0g)	乳酸エチル (34.5g)
RE-29	Ba-30 (10.0g)	表16のC-6 (0.25g)	表18のD-4 (1.00g)	—	ECA [†] (16.7g)
RE-30	Ba-20 (6.0g)	表16のC-3 (0.25g)	表18のD-1 (0.30g)	表6のJ-13 (3.0g)	ECA [†] (6.6g)

ECA[†]は、エチルセロソルブアセテート。

(実施例63) 前記表40に記載されたレジスト[RE-21]を、6インチのシリコンウェハ上にスピンドルトし、95°Cのホットプレート上で90秒間プリベークして厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。つづいて、前記レジスト膜にKrfエキシマレーザステッパー(NA0.45)でパターン露光を行った後、95°Cのホットプレートで90秒間ペークした。次いで、1.19%濃度のTMAH水溶液に90秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥してパターンを形成した。

【0166】(実施例64~71)前記表40、表41に記載された複数のレジストを、6インチのシリコンウェハ上にそれぞれスピンドルトし、下記表42、表43

に示す条件でプリベークして厚さ1.0μmの8種のレジスト膜を形成した。つづいて、前記各レジスト膜に下記表42、表43に示す条件でパターン露光、ペーク、現像処理を施した後、水洗、乾燥して8種のパターンを形成した。

【0167】実施例63~71で得られた各パターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いてラインとスペースの幅(解像度)を調べた。また、かかる解像度での感度(露光量)を測定した。これらの結果を同表42、表43に併記した。

【0168】
【表42】

実施例 の記号	レジスト の記号	プリベーク 条件	露光条件	露光後の ベーキング条件	現像条件 (TMAH水溶液 の濃度、時間)	感度 露光量: (mJ/cm ²)	解像度: (μm)
6.3	RE-21	95°C 90秒	KrF エキシマ レーザ(NA0.45)	95°C 90秒	1. 19% 90秒	6.5	0. 35
6.4	RE-22	80°C 90秒	KrF エキシマ レーザ(NA0.45)	85°C 60秒	1. 19% 60秒	3.0	0. 30
6.5	RE-23	90°C 180秒	i線 (NA0.50)	110°C 120秒	2. 38% 50秒	5.0	0. 40
6.6	RE-24	90°C 180秒	KrF エキシマ レーザ(NA0.45)	100°C 120秒	2. 38% 50秒	7.5	0. 35
6.7	RE-25	95°C 90秒	KrF エキシマ レーザ(NA0.45)	95°C 90秒	2. 38% 50秒	6.0	0. 40

【0169】
【表43】

実施例	レジストの記号	プリベーカ条件	露光条件	露光後の露光条件	現像条件	感度 (TMAH水溶液の濃度、時間)	露光量: (mJ/cm ²)	解像度: (μm)
68	RE-26	95°C 90秒	KrFエキシマ レーザ(NA0.45)	95°C 90秒	2.38%	65	0.40	
69	RE-27	95°C 90秒	KrFエキシマ レーザ(NA0.45)	95°C 50秒	1.19%	50	0.35	
70	RE-28	90°C 180秒	i線 (NA0.50)	105°C 120秒	2.38%	80	0.35	
71	RE-29	90°C 180秒	KrFエキシマ レーザ(NA0.45)	105°C 120秒	2.38%	70	0.35	

(実施例72) 6インチのシリコンウェハ上にポジ型レジスト(東京応化社製商品名: OFPR800)をスピニコートし、200°Cのホットプレート上で30分間加熱して厚さ2.0μmのポジ型レジスト膜を形成した。

つづいて、前記ポジ型レジスト膜上に前記表41に記載されたレジスト[RE-30]をスピニコートし、厚さ0.5μmのレジスト膜を形成した。ひきつづき、前記レジスト膜にi線ステッパー(NA0.50)を用いて45mJ/cm²の条件でパターン露光を行った後、100°Cのホットプレートで180秒間ベークした。この後、2.38%濃度のTMAH水溶液に40秒間浸漬して現像した後、水洗、乾燥してパターンを形成した。

【0170】次いで、前記パターンが形成されたシリコンウェハをドライエッチング装置(徳田製作所社製商品名: HiRIE)に設置し、O₂ 100sccm、圧力6Pa、出力300Wの条件で前記パターンから露出した前記ポジ型レジスト膜をエッチングした。

【0171】得られたパターンについて、断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、0.35μmのラインとスペースの幅を有する急峻なパターンであることが確認された。

【0172】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明によれば紫外線(特にdeepUV)、電離放射線に対して高感度でかつ高解像性を有するパターン形成用レジストを提供できる。また、本発明によれば断面が矩形状で微細なパターンを形成し得る方法を提供でき、ひいては半導体装置の製造における超微細加工工程に有効に利用できる等顕著な効果を奏する。

30 【図面の簡単な説明】

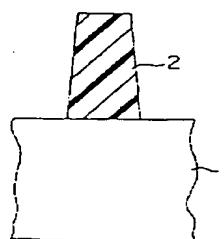
【図1】実施例52によりシリコンウェハ上に形成されたパターンを示す断面図。

【図2】比較例によりシリコンウェハ上に形成されたパターンを示す断面図。

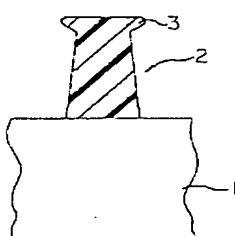
【符号の説明】

1…シリコンウェハ、2…パターン、3…難溶化層。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 小林 嘉仁
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(72) 発明者 親里 直彦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(72) 発明者 早瀬 修二
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 一夫
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(72) 発明者 宮村 雅隆
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内

(72) 発明者 熊谷 明敏
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝総合研究所内